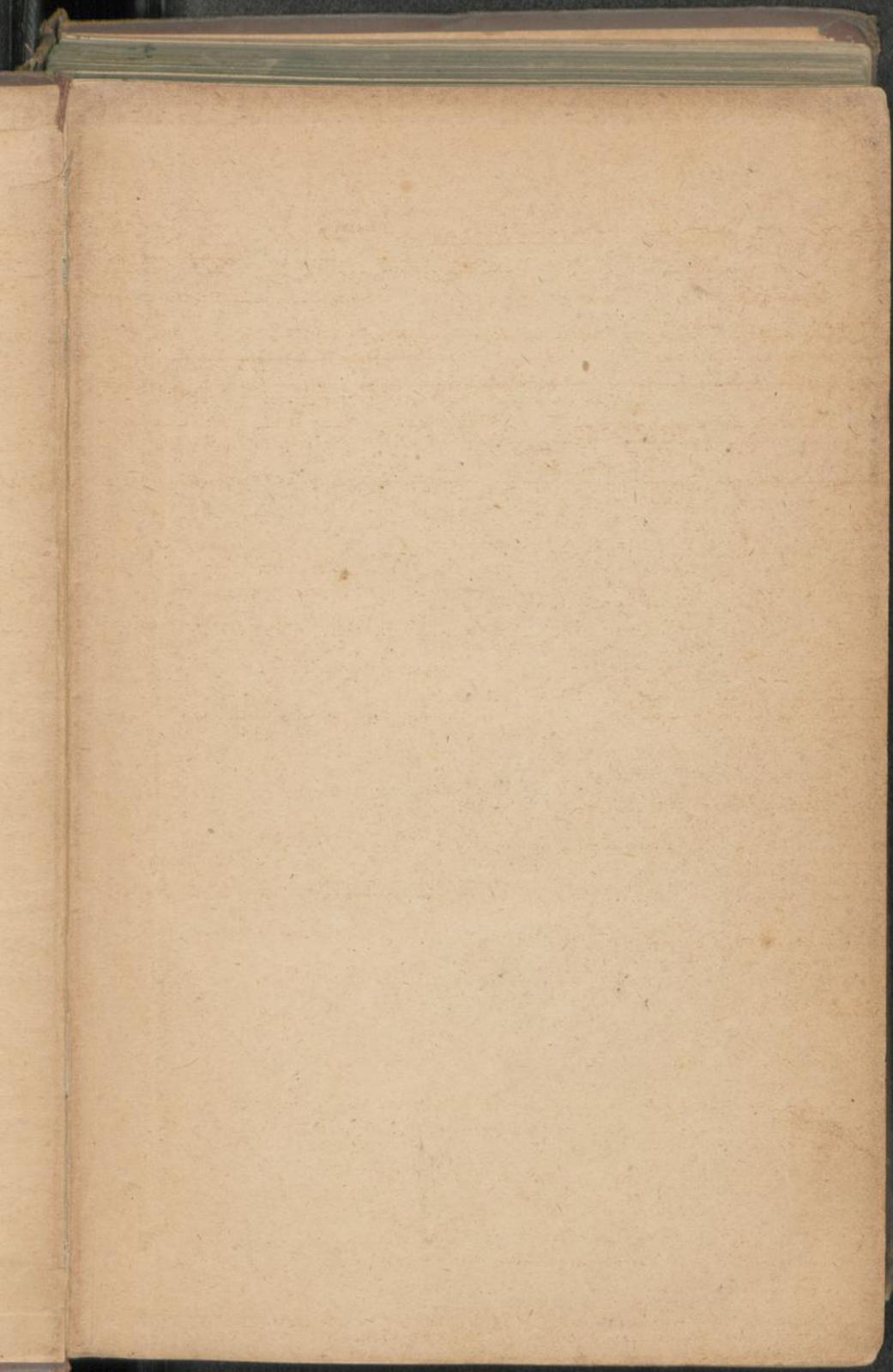


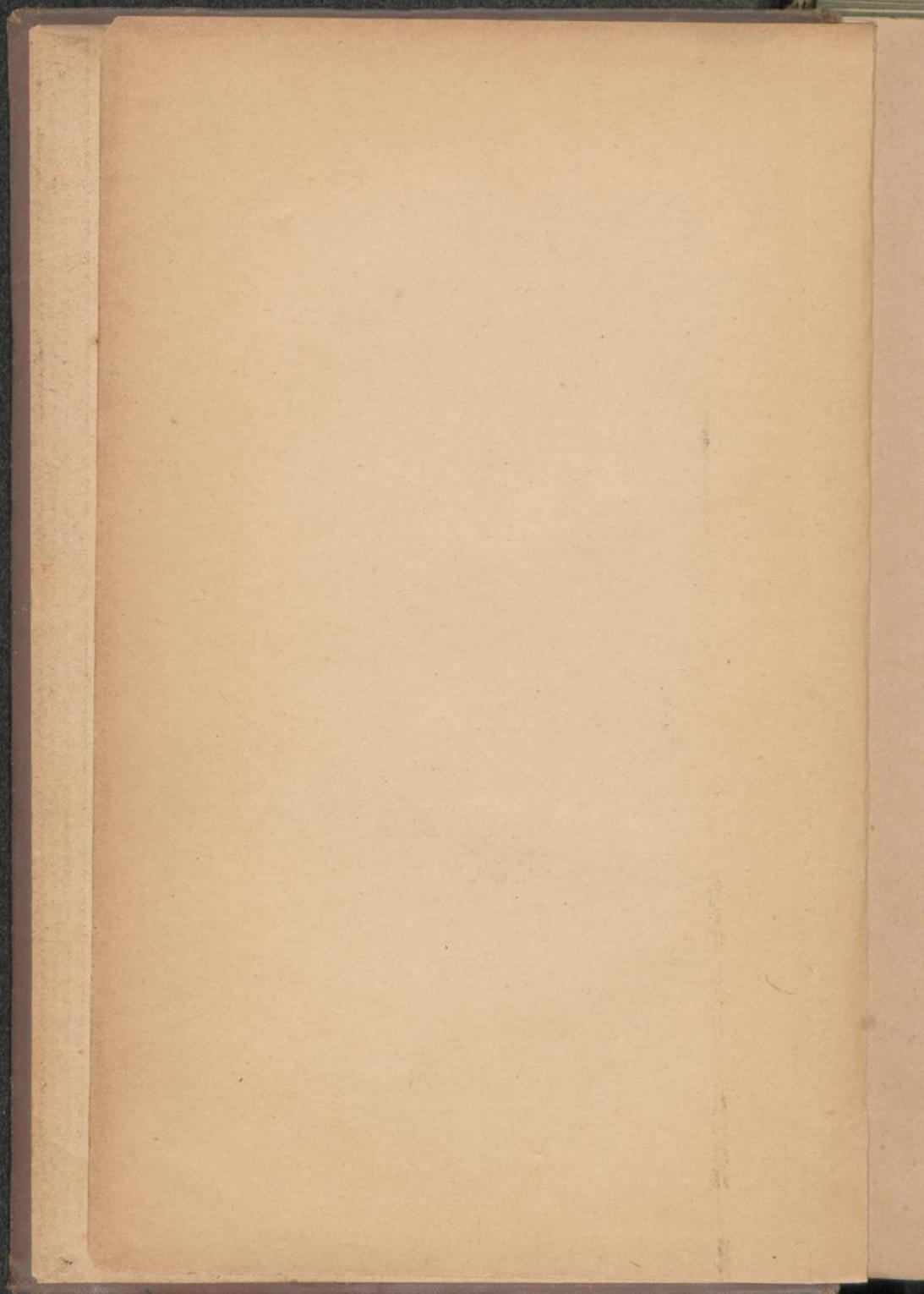


1869.

DV 4125 A

DV 4405<sup>6</sup>





REPETITORIUM  
DER  
ORGANISCHEN CHEMIE

---

MIT BESONDERER RÜCKSICHT  
AUF DIE STUDIRENDEN DER MEDICIN  
UND PHARMACIE

BEARBEITET

VON

ADOLF PINNER.

MIT 11 HOLZSTICHEN.

---

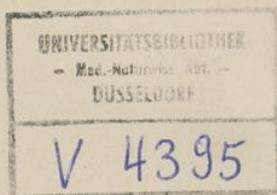
SECHSTE AUFLAGE.



---

BERLIN  
VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM.  
1884.

Uebersetzungsrecht vorbehalten.



Druck von E. A. Huth in Göttingen.

## Vorrede zur ersten Auflage.

---

Das vorliegende kleine Repetitorium hat den Zweck, Anfängern und solchen Studirenden, welche nicht ausschliesslich der Chemie sich widmen (namentlich Pharmaceuten und Medicinern), als Leitfaden neben einem Colleg der organischen Chemie zu dienen.

Die neuesten Anschauungen über den Bau der organischen Verbindungen sind darin wiedergegeben, überall wo die Structur eines Körpers bereits erschlossen ist, ist die Constitutionsformel angewendet worden.

Von dem überreichen Stoffe ist nur das theoretisch oder gewerblich Wichtige weiter ausgeführt, alles Unwichtigere entweder nur kurz erwähnt oder ganz übergangen worden.

Die Anordnung des Stoffes ist in der Weise geschehen, dass alle Derivate einer Kohlenstoffreihe neben einander abgehandelt sind und unter diesen zuerst die Halogenderivate, dann die Hydroxylderivate, dann die stickstoffhaltigen Körper und endlich die Metallverbindungen. Jedoch ist diese Anordnung nicht mit pedan-

tischer Kleinlichkeit durchgeführt, vielmehr auf die genetischen Beziehungen, so weit es anging, Rücksicht genommen worden.

Für jede grosse Körperklasse, z. B. für die Alkohole, Aldehyde, Säuren, Chloride etc., sind nach der ersten Verbindung der Klasse die allgemeine Charakteristik und die allgemeinen Reactionen angegeben worden.

Berlin, Februar 1872.

A. Pinner.

## Vorrede zur sechsten Auflage.

---

In der vorliegenden sechsten Auflage des Repetitoriums der organischen Chemie ist der in den vorhergehenden Auflagen befolgte Plan im Allgemeinen innegehalten worden, wenn auch manche Capitel gekürzt, andere erweitert, mehrere vollständig umgearbeitet, und vielen typischen Stoffen andere Plätze angewiesen werden mussten.

Neben der Hervorhebung der für Mediciner und Pharmaceuten wichtigen Stoffe ist stets das Hauptaugenmerk des Verfassers darauf gerichtet gewesen, die verschiedenen bei den Kohlenstoffverbindungen angewandten Reactionen unter wenige Gesichtspunkte zusammenzufassen und auf ihre Analogie mit den als bekannt vorausgesetzten Reactionen der anorganischen Stoffe hinzuweisen. Durch die dadurch veranlassten theoretischen Deductionen haben viele Verbindungen, welche lediglich für den Chemiker von Fach von Interesse, sonst aber weder in praktischer noch in theoretischer Beziehung von Wichtigkeit sind, mit Stillschweigen übergangen werden müssen, um die Uebersicht-

lichkeit des Buches nicht zu schädigen. Denn gerade die Besprechung einer zu grossen Anzahl von Verbindungen hat einen Theil unserer kleineren Lehrbücher zum Nachschlagen vorzüglich, zum Studium jedoch und namentlich zur Einführung in die für den Anfänger verwickelten Verhältnisse der Kohlenstoffverbindungen ungeeignet gemacht.

Selbstverständlich sind die neuesten Arbeiten, soweit es der enge Rahmen des Buches gestattete, aufgenommen worden.

Berlin, Februar 1884.

Pinner.

## I n h a l t.

	Seite		Seite
Einleitung . . . . .	1	Hydrazine . . . . .	46
Begriff der org. Chemie . . . . .	1	Methylamin etc. . . . .	47
Elementaranalyse . . . . .	2	Formamid . . . . .	50
Bestimmung der Atomverhältnissformel . . . . .	3	Carbamid, Harnstoff . . . . .	50
Bestimmung der Molecularformel . . . . .	4	Biuret . . . . .	52
Substitution . . . . .	7	Sulfocarbamid . . . . .	54
Isomerie . . . . .	11	Guanidin . . . . .	54
Homologe Reihen . . . . .	15	Imidoäther . . . . .	56
Gesättigte u. ungesättigte Verbindungen . . . . .	15	Cyanwasserstoffsäure, Blausäure . . . . .	57
Methylverbindungen . . . . .	16	Ferrocyankalium . . . . .	60
Halogensubstitutionsproducte . . . . .	17	Ferricyankalium . . . . .	62
Allgemeine Reactionen der Chloride etc. . . . .	21	Nitroprussidnatrium . . . . .	62
Hydroxylsubstitutionsproducte . . . . .	23	Chlorcyan . . . . .	62
Methylalkohol . . . . .	24	Cyanmethyl . . . . .	64
Methyläther . . . . .	28	Isocyanmethyl . . . . .	64
Methylaldehyd . . . . .	30	Cyansäure . . . . .	65
Ameisensäure . . . . .	30	Cyanursäure . . . . .	66
Kohlensäure . . . . .	36	Cyansäure-Methyläther . . . . .	67
Sulfosubstitutionsproducte . . . . .	36	Isocyansäure-Methyläther . . . . .	67
Schwefelkohlenstoff . . . . .	37	Sulfocyansäure . . . . .	67
Methylsulfonsäure . . . . .	40	Methylsenfö . . . . .	68
Nitrogensubstitutionsproducte . . . . .	41	Sulfocyansäure-Methyläther . . . . .	68
Amine . . . . .	42	Cyan . . . . .	69
Amide . . . . .	42	Cyanamid . . . . .	69
Aminsäuren . . . . .	43	Nitromethan . . . . .	70
Imide . . . . .	43	Phosphorsubstitutionsproducte . . . . .	70
Nitrile . . . . .	44	Arsenhaltige Derivate . . . . .	74
Oxime . . . . .	45	Antimonhaltige Derivate . . . . .	75
Amidine . . . . .	45	Metallverbindungen des Methyls . . . . .	75
		Zinkmethyl . . . . .	75
		Quecksilbermethyl . . . . .	76

	Seite		Seite
Magnesiummethyl . . . . .	76	Oxamid . . . . .	104
Tetramethylsilicium . . . . .	76	Sulfo-Substitutionsproducte	105
Zinntetramethyl . . . . .	76	Aethylmercaptan . . . . .	105
Methylschwefelsäure . . . . .	76	Aethylsulfid . . . . .	106
Schwefelsäure-Methyläther	77	Sulfinverbindungen . . . . .	106
Salpetersäure-Methyläther	77	Aethylbisulfid . . . . .	106
Borsäure-Methyläther . . . . .	77	Sulfadehyd . . . . .	106
Kieselsäure-Methyläther . . . . .	77	Thiacetsäure . . . . .	107
Aethylverbindungen . . . . .	79	Aethylsulfosäure . . . . .	107
Aethylwasserstoff . . . . .	79	Nitrogen-Substitutionspro-	
Aethylen . . . . .	79	ducte . . . . .	107
Acetylen . . . . .	80	Aethylamin etc. . . . .	107
Halogen-Substitutionspro-		Nitroäthan . . . . .	108
ducte . . . . .	80	Aethylphosphin . . . . .	108
Aethylchlorid . . . . .	80	Triäthylarsin . . . . .	109
Aethylbromid . . . . .	81	Triäthylstibin . . . . .	109
Aethyljodid . . . . .	81	Zinkäthyl . . . . .	109
Aethylenchlorid . . . . .	81	Quecksilberäthyl . . . . .	109
Aethylidenchlorid . . . . .	81	Cyanäthyl . . . . .	109
Aethylenbromid . . . . .	82	Isocyanäthyl . . . . .	109
Hydroxyl-Substitutionspro-		Cyansäure-Aethyläther . . . . .	109
ducte . . . . .	83	Aethylsenföl . . . . .	110
Aethylalkohol . . . . .	83	Propylverbindungen . . . . .	111
Salpetersäure-Aethyläther	86	Propylen . . . . .	111
Salpetrigsäure-Aethyläther	86	Allylen . . . . .	112
Aether . . . . .	86	Propylchlorid . . . . .	112
Aldehyd . . . . .	87	Isopropylchlorid . . . . .	112
Aldehydammoniak . . . . .	90	Propylbromid etc. . . . .	112
Paraldehyd . . . . .	90	Propylalkohol . . . . .	112
Metaldehyd . . . . .	90	Isopropylalkohol . . . . .	113
Chloral . . . . .	91	Propylaldehyd . . . . .	113
Chloralhydrat . . . . .	91	Aceton . . . . .	114
Bromal . . . . .	92	Propionsäure . . . . .	117
Essigsäure . . . . .	92	Propylglycole . . . . .	117
Essigäther . . . . .	94	Milchsäure . . . . .	118
Acetessigäther . . . . .	96	Malonsäure . . . . .	120
Acetylchlorid . . . . .	97	Brenztraubensäure . . . . .	120
Acetamid . . . . .	98	Glycerin . . . . .	120
Essigsäureanhydrid . . . . .	99	Nitroglycerin . . . . .	122
Chloressigsäure . . . . .	99	Glycerinsäure . . . . .	123
Sulfonessigsäure . . . . .	99	Tartronsäure . . . . .	123
Aethylenglycol . . . . .	100	Mesoxalsäure . . . . .	123
Glycolsäure . . . . .	101	Propylamin . . . . .	123
Glycocoll . . . . .	102	Allylalkohol . . . . .	124
Glyoxal . . . . .	103	Acrolein . . . . .	125
Glyoxalsäure . . . . .	103	Acrylsäure . . . . .	126
Oxalsäure . . . . .	103	Allylchlorid etc. . . . .	126
Oxalsäureäther . . . . .	104	Allylsenföl . . . . .	126

	Seite		Seite
Allylsulfid . . . . .	127	Pelargonsäure . . . . .	151
Butylverbindungen . . . . .	128	Caprinsäure . . . . .	151
Butylchloride . . . . .	128	Laurostearinsäure . . . . .	152
Butyljodide . . . . .	129	Myristinsäure . . . . .	152
Butylalkohol . . . . .	129	Palmitinsäure . . . . .	152
Isobutylalkohol . . . . .	130	Stearinsäure . . . . .	152
Butylaldehyd . . . . .	132	Oelsäure . . . . .	152
Buttersäure . . . . .	132	Cetylalkohol . . . . .	152
Isobuttersäure . . . . .	132	Cerotylalkohol . . . . .	153
Butylglycole . . . . .	133	Cerotinsäure . . . . .	153
Butylglycolsäuren . . . . .	133	Melissylalkohol . . . . .	153
Bernsteinsäure . . . . .	134	Fette . . . . .	153
Isobernsteinsäure . . . . .	135	Kohlenhydrate . . . . .	155
Aepfelsäure . . . . .	135	Traubenzucker . . . . .	156
Asparagin . . . . .	136	Gährung . . . . .	158
Weinsäure . . . . .	137	Fruchtzucker . . . . .	159
Traubensäure . . . . .	139	Rohrzucker . . . . .	159
Erythrit . . . . .	141	Milchzucker . . . . .	160
Erythritsäure . . . . .	141	Melitose . . . . .	161
Crotonaldehyd . . . . .	142	Melezitose . . . . .	161
Crotonsäure . . . . .	142	Trehalose, Mycose . . . . .	161
Fumarsäure . . . . .	142	Stärkemehl, Amylum . . . . .	161
Maleinsäure . . . . .	142	Maltose . . . . .	162
Butylamin . . . . .	143	Inulin . . . . .	162
Amylverbindungen . . . . .	144	Lichenin . . . . .	162
Amylalkohole . . . . .	144	Paramylum . . . . .	163
Valeraldehyde . . . . .	145	Glycogen . . . . .	163
Valeriansäuren . . . . .	145	Dextrin . . . . .	163
Glutarsäure . . . . .	147	Gummi . . . . .	163
Aethylmalonsäure . . . . .	147	Cellulose, Pflanzenfaser . . . . .	163
Brenzweinsäure . . . . .	147	Schiebsbaumwolle . . . . .	164
Angelicasäure . . . . .	147	Collodium . . . . .	164
Hexylverbindungen . . . . .	148	Pflanzenschleim . . . . .	165
Hexylalkohole . . . . .	148	Pectinstoffe . . . . .	165
Capronsäure . . . . .	148	Sorbin . . . . .	165
Leucin . . . . .	148	Inosit . . . . .	165
Citronensäure . . . . .	149	Harnsäure . . . . .	166
Mannit . . . . .	150	Alloxan . . . . .	168
Mannitsäure . . . . .	150	Dialursäure . . . . .	168
Dulcit . . . . .	150	Murexid . . . . .	169
Zuckersäure u. Schleim- säure . . . . .	151	Hydurilsäure . . . . .	169
Quercit und Pinit . . . . .	151	Barbitursäure . . . . .	169
Oenanthylalkohol . . . . .	151	Parabansäure . . . . .	170
Oenanthylaldehyd . . . . .	151	Oxalantin . . . . .	170
Oenanthylsäure . . . . .	151	Hydantoïn . . . . .	170
Caprylalkohol . . . . .	151	Xanthin . . . . .	171
Caprylsäure . . . . .	151	Sarkin . . . . .	171
		Carnin . . . . .	172

	Seite		Seite
Theobromin . . . . .	172	Diazobenzol . . . . .	222
Coffein . . . . .	172	Hydrazinverbindungen . . . . .	225
Guanin . . . . .	172	Cyanbenzol . . . . .	225
Kreatin . . . . .	173	Phosphorylchlorid . . . . .	226
Kreatinin . . . . .	173	Phenylphosphin . . . . .	226
Methylglycocoll, Sarkosin . . . . .	173	Quecksilberphenyl . . . . .	226
Methyluramin . . . . .	173	Toluol . . . . .	226
Glycoeyamin . . . . .	174	Chlortoluole . . . . .	230
		Nitrotoluol . . . . .	232
		Kresol . . . . .	233
Rückblick . . . . .	175	Benzylalkohol . . . . .	233
		Benzaldehyd . . . . .	234
		Benzoësäure . . . . .	236
Aromatische Körper . . . . .	197	Chlorbenzoësäuren . . . . .	239
Benzol . . . . .	204	Nitrobenzoësäuren . . . . .	240
Chlorbenzole . . . . .	205	Amidobenzoësäuren . . . . .	240
Diphenyl . . . . .	205	Sulfonbenzoësäure . . . . .	241
Brombenzole . . . . .	206	Benzylamine . . . . .	242
Jodbenzole . . . . .	206	Benzylphosphine . . . . .	242
Nitrobenzole . . . . .	206	Benzylecyanid . . . . .	242
Benzolsulfonsäuren . . . . .	207	Benzylsulfhydrat . . . . .	243
Hydroxybenzol, Phenol . . . . .	207	Hippursäure . . . . .	243
Nitrophenole . . . . .	209	Benzoylglycolsäure . . . . .	244
Phenoläther . . . . .	210	Orcin . . . . .	244
Phenolsulfonsäuren . . . . .	211	Lakmus . . . . .	244
Phenolsulfhydrat . . . . .	211	Kreosot . . . . .	245
Brenzcatechin . . . . .	211	Salicylalkohol, Saligenin . . . . .	245
Resorcin . . . . .	211	Salicylaldehyd . . . . .	245
Hydrochinon . . . . .	212	Salicylsäure . . . . .	246
Chinon . . . . .	212	Oxybenzoësäure . . . . .	247
Chloranil . . . . .	213	Paroxybenzaldehyd . . . . .	247
Pyrogallussäure . . . . .	213	Paraoxybenzoësäure . . . . .	248
Phloroglucin . . . . .	214	Anisalkohol . . . . .	248
Anilin . . . . .	214	Anisaldehyd . . . . .	248
Methylanilin . . . . .	215	Anissäure . . . . .	248
Formanilid . . . . .	217	Oxysalicylsäuren . . . . .	249
Acetanilid . . . . .	217	Protocatechusäure . . . . .	249
Carbanilid . . . . .	219	Veratrumsäure . . . . .	249
Cyansäurephenyläther . . . . .	219	Vanillin . . . . .	249
Sulfocarbanilid . . . . .	219	Gentisin . . . . .	249
Phenylsenfö . . . . .	220	Gallussäure . . . . .	250
Diphenylamin . . . . .	220	Gerbsäure . . . . .	250
Phenylendiamin . . . . .	221	Toluidin . . . . .	251
Triamidobenzol . . . . .	221	Anilinfarbstoffe . . . . .	251
Azoxybenzol . . . . .	222	Rosolsäure . . . . .	254
Azobenzol . . . . .	222	Xylol . . . . .	254
Hydrazobenzol . . . . .	222	Toluylalkohol . . . . .	254
Benzidin . . . . .	222	Toluylsäure . . . . .	255

	Seite		Seite
Alphatoluylsäure . . . . .	255	Fluoren . . . . .	275
Mandelsäure . . . . .	255	Carbazol . . . . .	275
Phtalsäuren . . . . .	256		
Xylidin . . . . .	257	Rückblick . . . . .	276
Phenolphthalein . . . . .	257		
Fluorescein . . . . .	258	Naphtalin . . . . .	279
Eosin . . . . .	258	Naphtalinchlorid . . . . .	281
Gallein . . . . .	258	Chlornaphtalin . . . . .	281
Cumol . . . . .	258	Naphtalintetrahydrür . . . . .	282
Mesitylen . . . . .	259	Bromnaphtalin . . . . .	282
Methyläthylbenzol . . . . .	259	Nitronaphtalin . . . . .	282
Xylylsäuren . . . . .	259	Azonaphtalin . . . . .	283
Mesitylsäure . . . . .	259	Naphtalinsulfonsäure . . . . .	283
Uvitätsäure . . . . .	259	Naphtole . . . . .	283
Trimesinsäure . . . . .	259	Dioxynaphtaline . . . . .	284
Aethylbenzoëssäure . . . . .	260	Naphtochinone . . . . .	284
Phenylpropionsäure . . . . .	260	Cyanaphtalin . . . . .	285
Zimmtalkohol . . . . .	261	Naphtoëssäuren . . . . .	285
Zimmtaldehyd . . . . .	261	Dicyanaphtaline . . . . .	285
Zimmtsäure . . . . .	262	Dicarbonaphtoëssäuren . . . . .	285
Styrol . . . . .	263	Amidonaphtaline . . . . .	285
Cumarsäure . . . . .	263	Phenanthren . . . . .	287
Cumarin . . . . .	263	Diphensäure . . . . .	287
Melilotsäure . . . . .	264	Anthracen . . . . .	288
Kaffeesäure . . . . .	264	Anthracencarbonsäure . . . . .	288
Umbelliferon . . . . .	265	Anthrachinon . . . . .	288
Cymol . . . . .	265	Alizarin . . . . .	289
Durol . . . . .	265	Purpurin . . . . .	290
Thymol . . . . .	266	Anthraflavinsäure . . . . .	290
Carvacrol . . . . .	266	Isantraflavinsäure . . . . .	290
Cuminalkohol . . . . .	266	Frangulinsäure . . . . .	290
Cuminaldehyd . . . . .	266	Anthrapurpurin . . . . .	290
Cuminsäure . . . . .	266	Anthrachryson . . . . .	290
Hexamethylbenzol . . . . .	266	Rufiopin . . . . .	290
Mellithsäure . . . . .	266	Rufigallussäure . . . . .	290
Reduction der Benzolderi-		Chrysophansäure . . . . .	290
vate . . . . .	267	Chrysarobin . . . . .	291
Phenose . . . . .	268	Chrysen . . . . .	291
Hydrobenzoëssäure . . . . .	269	Fluoranthen . . . . .	291
Hydrophthalsäuren . . . . .	269	Pyren . . . . .	291
Hydromellithsäure . . . . .	269	Picen . . . . .	291
Indigo . . . . .	270	Camphergruppe . . . . .	292
Indigblau . . . . .	270	Borneo campher . . . . .	292
Indigweiss . . . . .	271	Campher . . . . .	292
Isatin . . . . .	271	Monobromcampher . . . . .	292
Indol . . . . .	272	Campholsäure . . . . .	292
Indoxyl . . . . .	272	Camphersäure . . . . .	292
Condensation des Benzols .	273		

	Seite		Seite
Menthol . . . . .	293	Naphtochinoline . . . . .	305
Alantcampher . . . . .	294	Acridin . . . . .	306
Campheröl . . . . .	294	Anthrachinolin . . . . .	306
Aetherische Oele . . . . .	294	Kynurensäure . . . . .	306
Terpentinöl . . . . .	295	Alkaloïde . . . . .	306
Terpin . . . . .	295	Coniin . . . . .	307
Terebinsäure . . . . .	296	Paraconiin . . . . .	307
Citronenöl . . . . .	296	Conydrin . . . . .	308
Baldrianöl . . . . .	296	Nicotin . . . . .	308
Kümmelöl . . . . .	296	Sparteïn . . . . .	308
Römisch Kümmelöl . . . . .	296	Opiumbasen . . . . .	308
Nelkenöl . . . . .	296	Morphin . . . . .	309
Thymianöl . . . . .	296	Codeïn . . . . .	310
Petersilienöl . . . . .	296	Narcotin . . . . .	310
Wermuthöl . . . . .	297	Mekonsäure . . . . .	311
Rosenöl . . . . .	297	Chininbasen . . . . .	311
Anisöl . . . . .	297	Chinin . . . . .	311
Löffelkrautöl . . . . .	297	Cinchonin . . . . .	312
Harze . . . . .	297	Chinidin . . . . .	313
Balsame . . . . .	297	Cinchonidin . . . . .	313
Gummiharze, Schleimharze . . . . .	297	Chinoidin . . . . .	313
Colophonium . . . . .	297	Chinicin . . . . .	313
Copaivaharz . . . . .	297	Chinamin . . . . .	313
Perubalsam . . . . .	298	Homochinin . . . . .	313
Storax . . . . .	298	Cinchotin . . . . .	313
Tolubalsam . . . . .	298	Hydrochinin . . . . .	313
Benzoëharz . . . . .	298	Cusconin . . . . .	314
Aloë . . . . .	298	Aricin . . . . .	314
Jalapenharz . . . . .	298	Chinasäure . . . . .	314
Mastix . . . . .	298	Chinovasäure . . . . .	314
Kautschuk . . . . .	298	Strychnin . . . . .	314
Guttapercha . . . . .	298	Brucin . . . . .	315
Bernstein . . . . .	298	Atropin . . . . .	315
Asphalt . . . . .	298	Hyoscyamin . . . . .	315
Pyridinbasen . . . . .	299	Aconitin . . . . .	315
Pyridin . . . . .	300	Veratrin . . . . .	315
Picolin . . . . .	300	Jervin . . . . .	315
Lutidin . . . . .	301	Berberin . . . . .	316
Collidin . . . . .	301	Pilocarpin . . . . .	316
Parvolin . . . . .	301	Piperin . . . . .	316
Pyridincarbonsäuren . . . . .	301	Piperinsäure . . . . .	317
Chinolinbasen . . . . .	302	Piperidin . . . . .	317
Chinolin . . . . .	304	Eserin . . . . .	317
Oxychinolin . . . . .	305	Sinapin . . . . .	317
Kairin . . . . .	305	Lycin . . . . .	317
Chinaldin . . . . .	305	Pelletierin . . . . .	317
Methylchinolin . . . . .	305	Curarin . . . . .	317
Chinolinecarbonsäuren . . . . .	305	Harmalin . . . . .	317

	Seite		Seite
Harmin . . . . .	317	Bitterstoffe . . . . .	327
Cocaïn . . . . .	317	Aloïn . . . . .	327
Colchicin . . . . .	317	Santonin . . . . .	327
Corydalin . . . . .	318	Picrotoxin . . . . .	327
Chelidonin . . . . .	318	Cetrarin . . . . .	328
Emetin . . . . .	318	Quassin . . . . .	328
Ergotin . . . . .	318	Absynthin . . . . .	328
Solanin . . . . .	318	Cantharidin . . . . .	328
Ptomaine . . . . .	318	Kossin . . . . .	328
Auffindung der Alkaloïde . . . . .	318	Betulin . . . . .	328
Pyrrol . . . . .	320	Carotin . . . . .	328
Brenzschleimsäure . . . . .	320	Chrysin . . . . .	328
Tetrol . . . . .	320	Ostruthin . . . . .	328
Furfuröl . . . . .	320	Peucedanin . . . . .	328
Thiophen . . . . .	320	Cascarillin . . . . .	328
Glycoside . . . . .	321	Columbin . . . . .	328
Amygdalin . . . . .	321	Smilacin . . . . .	329
Salicin . . . . .	321	Gallenstoffe . . . . .	329
Coniferin . . . . .	322	Glycocholsäure . . . . .	329
Aesculin . . . . .	322	Cholsäure . . . . .	329
Daphnin . . . . .	322	Taurocholsäure . . . . .	329
Phloridzin . . . . .	322	Hyoglycocholsäure . . . . .	330
Quercitrin . . . . .	322	Hyo-taurocholsäure . . . . .	330
Hesperidin . . . . .	323	Cholesterin . . . . .	330
Arbutin . . . . .	323	Gallenfarbstoffe . . . . .	330
Myronsäure . . . . .	323	Proteinstoffe . . . . .	331
Convulvulin . . . . .	323	Tyrosin . . . . .	332
Jalapin . . . . .	323	Peptone . . . . .	332
Saponin . . . . .	323	Albumin . . . . .	333
Helleborin . . . . .	323	Krystallin . . . . .	334
Glycyrrhizin . . . . .	323	Globulin . . . . .	334
Digitalin . . . . .	323	Paralbumin . . . . .	334
Farbstoffe . . . . .	324	Caseïn . . . . .	334
Chromogene . . . . .	324	Legumin . . . . .	334
Flechtenstoffe . . . . .	325	Fibrin . . . . .	334
Orsellsäure . . . . .	325	Paraglobulin . . . . .	334
Everssäure . . . . .	325	Fibrinogen . . . . .	334
Usninsäure . . . . .	325	Myosin . . . . .	335
Erythrinssäure . . . . .	325	Kleber . . . . .	335
Vulpinsäure . . . . .	325	Proteide . . . . .	335
Hämatoxylin . . . . .	325	Hämoglobin . . . . .	335
Santalin . . . . .	326	Hämatin . . . . .	335
Brasilin . . . . .	326	Vitellin . . . . .	336
Carthamin . . . . .	326	Lecithin . . . . .	336
Polychroit . . . . .	326	Neurin . . . . .	336
Curcumin . . . . .	326	Albuminoïde . . . . .	338
Carminsäure . . . . .	326	Amyloïd . . . . .	338
Chlorophyll . . . . .	327	Leim . . . . .	338

	Seite		Seite
Glutin . . . . .	338	Bestimmung des Schwefels	
Chondrin . . . . .	338	und Phosphors . . . . .	345
Keratin . . . . .	339	Dampfdichtebestimmung . . . . .	346
Mucin . . . . .	339	Analytische Methode zur Er-	
Elastin . . . . .	339	kennung der Constitution . . . . .	351
Seidenfibrin . . . . .	339	Synthetische Methoden zur	
Anhang . . . . .	341	Erkennung d. Constitution . . . . .	354
Bestimmung des Kohlenstoffs		Condensation . . . . .	359
und Wasserstoffs . . . . .	341	Polymerisation . . . . .	360
Bestimmung des Stickstoffs	344	Einwirkung der Reagentien	
Bestimmung des Chlors,		auf organ. Verbindungen . . . . .	362
Broms, Jods . . . . .	345	Umlagerung der Atome . . . . .	366

## Einleitung.

---

Seit den ersten Anfängen der chemischen Wissenschaft, als man die Stoffe in ihrer Zusammensetzung zu erkennen und nach derselben zu ordnen begann, behandelte man diejenigen Verbindungen, welche der Kohlenstoff bildet, gesondert von denen aller anderen Elemente, theils, weil ihre Anzahl ausserordentlich gross war, namentlich aber, weil dieselben, soweit sie natürlich vorkommen, mit nur wenigen Ausnahmen durch den Lebensprocess des thierischen und pflanzlichen Organismus erzeugt werden, und die Versuche, sie aus ihren Elementen darzustellen, scheiterten. Man nahm daher an, dass sie gar nicht auf chemischem Wege gebildet werden könnten, dass sie vielmehr in der organischen Natur unter Mitwirkung einer geheimnissvollen Kraft, die man Lebenskraft nannte, entstanden, und bezeichnete sie als organische Verbindungen. So entstand der Name organische Chemie, und man hat bis jetzt, obwohl es gelungen ist, sehr viele solcher Stoffe aus den Elementen zusammenzusetzen und daher die Annahme einer Lebenskraft hat schwinden müssen, diesen Namen beibehalten, wenn auch dieser Theil der allgemeinen Chemie besser als Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen wäre.

Die in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen enthalten neben Kohlenstoff nur wenige Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, entweder jedes allein an Kohlenstoff gebunden, oder zwei von ihnen, oder endlich alle drei. Nur einige enthalten ausserdem noch Schwefel und Phosphor. Dagegen hat man auf chemischem Wege fast alle Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt.

Um über das Wesen einer Verbindung Aufschluss zu erhalten, ist es vor Allem erforderlich, die sie zusammensetzenden Stoffe und deren Mengenverhältnisse zu kennen, es ist demnach auch für das Studium der organischen Körper Grundbedingung, die qualitative und quantitative Analyse auszuführen. Die Methoden der qualitativen und quantitativen Prüfung fallen meist zusammen, weshalb wir hier sogleich die letzteren kurz anführen wollen und wegen der Details der Ausführung auf den Anhang verweisen.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets in einer Operation bestimmt, und zwar indem man eine gewogene Menge Substanz mit einer Sauerstoffverbindung, welche ihren Sauerstoff bei höherer Temperatur leicht abzugeben vermag (Kupferoxyd, Bleichromat), glüht, wodurch der Kohlenstoff zu Kohlensäure  $\text{CO}_2$ , der Wasserstoff zu Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  oxydirt, verbrannt wird. Diese Operation nennt man *Verbrennung*. Das Wasser wird in einem mit trockenem Chlorcalcium, die Kohlensäure in einem mit Kalilauge gefüllten Apparate absorbirt, beide Apparate vor und nach der Verbrennung gewogen und so das Gewicht des Wassers und der Kohlensäure ermittelt. Daraus berechnet man das Gewicht des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs.

Der Sauerstoff wird nicht direct bestimmt, sondern sein Gewicht aus dem an 100 Proc. fehlenden Gewichte der Summe aller anderen Bestandtheile berechnet.

Der Stickstoff wird entweder bestimmt, indem man die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz in der Weise leitet, dass der Stickstoff als Gas entweicht, über Quecksilber aufgesammelt und aus seinem Volumen mit Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes sein Gewicht berechnet wird, oder er wird in Ammoniak übergeführt und dessen Menge bestimmt.

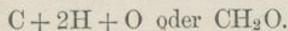
Chlor, Brom, Jod werden nach Zersetzung der organischen Substanz (durch Glühen derselben mit gebranntem Kalk oder durch vollständige Oxydation derselben mittelst rauchender Salpetersäure bei höherer Temperatur) an Silber gebunden und als Silberchlorid, -bromid oder -jodid bestimmt.

Schwefel und Phosphor werden durch Oxydation der organischen Substanz (Glühen mit einem Gemisch von Salpeter und Natriumcarbonat, oder Digestion mit rauchender Salpetersäure) in Schwefelsäure und Phosphorsäure umgewandelt, erstere an Barium gebunden und bestimmt, letztere durch Magnesiumsulfat und Ammoniak in Magnesium-Ammoniumphosphat verwandelt und so gewogen.

Wenn nun nach den eben erwähnten Methoden die Gewichtsmengen aller Bestandtheile einer organischen Substanz ermittelt worden sind, so bilden die gefundenen Procentzahlen die erste Grundlage zur Feststellung der chemischen Formel

der Verbindung. Wir kennen die Gewichtsmengen, welche je einem Atom eines jeden Elements, das wir als Bestandtheil der untersuchten Substanz gefunden haben, entsprechen, wissen z. B., dass je 12 Gewichtstheile Kohlenstoff aus genau so vielen Atomen Kohlenstoff bestehen, wie 16 Gewichtstheile Sauerstoff aus Atomen Sauerstoff, und wie 1 Gewichtstheil Wasserstoff aus Wasserstoffatomen. Wir brauchen deshalb die in der Analyse gefundenen Procentzahlen der einzelnen elementaren Bestandtheile nur durch die denselben entsprechenden Atomgewichtszahlen zu dividiren, um das Verhältniss der Atome der verschiedenen Elemente zu einander in der Verbindung zu erfahren.

Hätten wir z. B. in irgend einer Substanz, welche lediglich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, durch die Analyse 40 Proc. Kohlenstoff und 6.6 Proc. Wasserstoff gefunden, so würde die zu 100 Proc. noch fehlende Menge auf Sauerstoff kommen, da dieser aus dem Verluste berechnet werden muss, d. h. 53.4 Proc. Dividiren wir nun, um das Verhältniss der in der Verbindung enthaltenen Atome zu einander zu finden, die gefundenen Procentzahlen eines jeden Elements durch das dem betreffenden Element zukommende Atomgewicht, also für Kohlenstoff durch 12, für Wasserstoff durch 1, für Sauerstoff durch 16, so erhalten wir für C =  $\frac{40.0}{12} = 3.3$ , für H =  $\frac{6.6}{1} = 6.6$ , für O =  $\frac{53.4}{16} = 3.3$ , d. h. auf je 3.3 Atome C sind 6.6 Atome H und 3.3 Atome O in der Verbindung enthalten. Wir bemerken sofort, dass die Verhältnisse von Kohlenstoff zu Wasserstoff und zu Sauerstoff die von 1 : 2 : 1 sind, also



Mit dieser so gewonnenen Formel drücken wir keineswegs in jedem Falle die wahre chemische Formel der untersuchten Substanz aus, vielmehr lehrt dieselbe uns eben nur das Verhältniss der einzelnen Atome zu einander kennen. Es giebt nämlich eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche dieses Verhältniss zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zeigen, in welchen das Atomverhältniss 1 C : 2H : 1O statt hat. Von diesen Verbindungen ist eine bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, andere sind Flüssigkeiten, noch andere

sind feste Körper, und auch die flüssigen und festen Verbindungen zeigen unter einander die grössten chemischen und physikalischen Unterschiede. Aber nicht alle diese Verbindungen besitzen dieselbe Moleculargrösse, d. h. nicht alle enthalten im Molecül nur ein Kohlenstoff, zwei Wasserstoff und ein Sauerstoff, sondern von dem einen enthält das Molecül zwei Kohlenstoff, vier Wasserstoff und zwei Sauerstoff, es ist doppelt so gross als die einfachste Verhältnissformel anzeigt, von anderen enthält das Molecül 3C, 6H und 3O, es ist dreimal so gross, von noch anderen enthält das Molecül sogar 6C und 12H und 6O, es ist sechsmal so gross als  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Es wird daher die Aufgabe des Chemikers sein, sobald er die procentische Zusammensetzung einer Verbindung und damit das Verhältniss der Atome zu einander erforscht hat, die Moleculargrösse dieser Verbindung zu erforschen. Es führen nun verschiedene Wege zu diesem Ziele.

Ist die Verbindung ein Gas, oder kann sie, ohne Zersetzung zu erleiden, durch höhere Temperatur in den gasförmigen Zustand übergeführt werden, so hat man nur nöthig, das Gewicht eines bestimmten Volumens der gasförmigen oder der in den gasförmigen Zustand übergeführten Verbindung zu ermitteln, um die Grösse des Molecüls festzustellen. Denn bekanntlich verhalten sich die Gewichte gleicher Volume verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke wie die Moleculargewichte, weil stets ein gleich grosser Raum von einer gleich grossen Anzahl von Molecülen erfüllt ist, die Gase mögen sonst so verschieden wie möglich sein (vergl. anorg. Chem. S. 19). Wenn also das Gewicht eines Volums Wasserstoff gleich zwei ist (das Moleculargewicht des Wasserstoffs ist ja gleich zwei), so wird das Gewicht eines Volums Salzsäure = 36.5 ( $\text{H} = 1 + \text{Cl} = 35.5$ ) sein, oder wenn wir das Volumgewicht des Wasserstoffs = 1 annehmen, so wird das Gewicht des gleichen Volums Salzsäure (natürlich stets bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck gemessen) =  $\frac{36.5}{2} = 18.25$  sein. Es wiegt also ein Volum Salzsäure 18.25 mal so viel als dasselbe Volum Wasserstoff, unter denselben Bedingungen gewogen. Wenn wir daher das Moleculargewicht der Salzsäure nicht kennen würden, dagegen gefunden hätten, dass sie 18.25 mal so schwer ist als Wasser-

stoff, ihr Gasvolumgewicht bestimmt hätten, dann bräuchten wir dieses Volumgewicht der Salzsäure nur mit 2 zu multipliciren, um das Moleculargewicht derselben zu erhalten. Das Moleculargewicht einer gasförmigen Substanz ist stets doppelt so gross als ihr auf Wasserstoff als Einheit bezogenes Volumgewicht. Hätten wir also bei einer Substanz, deren einfachste Formel (Atomverhältnissformel) nach der Analyse durch  $\text{CH}_2\text{O}$  ausgedrückt wird, gefunden, dass ihr Volumgewicht = 30 sei, d. h. dass sie im gasförmigen Zustande gewogen 30 mal so schwer als Wasserstoff sei, so würde ihr Moleculargewicht  $30 \times 2 = 60$  sein. Nun ist aber das Gewicht einer Substanz, deren Formel durch  $\text{CH}_2\text{O}$  ausgedrückt wird,  $= \text{C} + 2\text{H} + \text{O} = 12 + 2 + 16 = 30$ , die Molecularformel unserer Substanz muss also doppelt so gross sein als  $\text{CH}_2\text{O}$ , d. h.  $2\text{C} + 4\text{H} + 2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Angenommen wir hätten das Volumgewicht einer anderen Substanz, deren einfachste Formel durch  $\text{CH}_2\text{O}$  ausgedrückt wird, zu 45 gefunden, so würde das Moleculargewicht derselben  $= 45 \times 2 = 90$  sein, also dreimal so gross, als der Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  entspricht, d. h.  $= \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  u. s. w.

Die Methoden zur Ausführung der Gasvolumgewichtsbestimmung, oder wie man sie gewöhnlich nennt, Dampfdichtebestimmung, solcher Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig sind, sind im Anhange beschrieben.

Man kann ferner die Moleculargrösse einer Verbindung dadurch bestimmen, dass man, wenn der organische Körper sich wie eine Säure oder wie eine Base verhält, Salze darstellt und nach einer abermaligen quantitativen Analyse das Verhältniss seiner Atome zu einander berechnet. Die Essigsäure z. B. gehört zu den oben erwähnten Substanzen, deren Atomverhältnissformel durch  $\text{CH}_2\text{O}$  ausgedrückt wird. Sie ist eine Säure, löst Silberoxyd auf und bildet eine krystallisirende Verbindung, welche 14.4 Proc. Kohlenstoff, 1.8 Proc. Wasserstoff, 19.1 Proc. Sauerstoff und 64.7 Proc. Silber enthält. Dividiren wir jetzt diese Zahlen durch die Atomgewichte der entsprechenden Elemente, also 14.4 durch 12 (Kohlenstoff), 1.8 durch 1 (Wasserstoff), 19.1 durch 16 (Sauerstoff) und 64.7 durch 108 (Atomgewicht des Silbers), so erhalten wir:

$$\text{C} = \frac{14.4}{12} = 1.2; \text{H} = \frac{1.8}{1} = 1.8;$$

$$\text{O} = \frac{19.1}{16} = 1.2; \text{Ag} = \frac{64.7}{108} = 0.6;$$

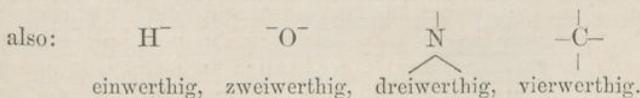
Wir sehen sofort, dass das Verhältniss des Silbers zum Kohlenstoff wie 1 : 2, zu Wasserstoff wie 1 : 3, zu Sauerstoff wie 1 : 2 ist. Es sind also in dieser Verbindung auf ein Atom Silber zwei Atome Kohlenstoff, drei Atome Wasserstoff und zwei Atome Sauerstoff enthalten, also  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Nun ersetzt aber das Silber in Säuren ein Atom Wasserstoff, fügen wir daher in unserer Formel statt des Ag ein H wieder ein, so erhalten wir als Formel für die Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , und das ist auch die Molecularformel derselben. In ähnlicher Weise verhalten sich die organischen Körper, welche basischen Charakter besitzen. Diese Verbindungen vereinigen sich direct mit Säuren, und man kann häufig aus der Menge der Säure, mit welcher sie sich verbinden, die Moleculargrösse der Verbindung berechnen. Ist dagegen die zu untersuchende Substanz weder eine Säure noch eine Base, noch ohne Zersetzung vergasbar, dann kann nur ein genaues Studium ihrer chemischen Metamorphosen zur Ermittlung der Moleculargrösse führen.

Hat man von einer Verbindung sowohl die Zusammensetzung als auch die Moleculargrösse ermittelt, so ist durch die daraus gewonnene chemische Formel die Verbindung noch nicht so charakterisirt, dass eine Verwechslung mit einer anderen nicht möglich ist. Es giebt nämlich eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen, denen andere entsprechen, welche sowohl vollkommen gleiche Zusammensetzung als auch gleiche Moleculargrösse mit ihnen besitzen und doch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von ihnen verschieden sind. So giebt es zum Beispiel fünf Körper, deren Zusammensetzung und Molecül die Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  verlangen. Die Verschiedenheit dieser fünf Körper kann nur in ihrem inneren Bau, in ihrer Constitution begründet sein, und wir sind genöthigt, sobald aus dem Zusammenhange nicht unzweifelhaft erhellt, welchen der fünf Körper  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  wir meinen, in unserer Formel zugleich die Constitution, die Structur der von uns besprochenen Verbindung auszudrücken. So sind die Constitutionsformeln entstanden, deren wir uns neben den Molecularformeln in der Folge bedienen werden.

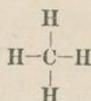
Um die Constitutionsformeln zu verstehen, müssen wir einige Gesetze, die zwar in der anorganischen Chemie schon hervortreten, deren Besprechung jedoch dort wegen der Einfachheit der Verhältnisse gewöhnlich unterbleibt, hier vorausschicken.

### Substitution.

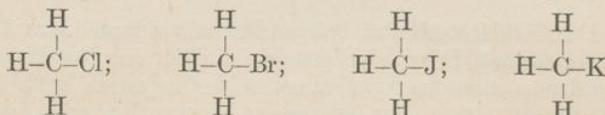
Der Kohlenstoff wird bekanntlich als vierwerthiges Element betrachtet. Diese Vierwerthigkeit bildet das Fundament, auf welchem sich die complicirtesten Verbindungen aufbauen lassen, wenn damit das Gesetz der Vertretbarkeit äquivalenter Mengen von Elementen unter einander verbunden wird. Der einwerthige Wasserstoff kann Atom für Atom durch das gleichfalls einwerthige Chlor, oder Brom, oder Kalium, oder Silber vertreten werden, an die Stelle eines Atoms Wasserstoff kann sich ein Atom Chlor lagern, dieses füllt denselben Platz aus, wie sein Vorgänger, es stellt mit seiner atombindenden Kraft, seiner Affinitätskraft, die gleich eins ist, das durch den Austritt eines Atoms H gestörte Gleichgewicht der Verbindung in alter Weise wieder her. Ferner kann ein Atom Wasserstoff durch die äquivalente Menge Sauerstoff vertreten werden, d. h. da die atombindende Kraft des Sauerstoffs zweimal so gross ist als die des Wasserstoffs, durch ein halbes Atom Sauerstoff. Da aber ein halbes Atom Sauerstoff nicht denkbar ist, so müssen wir logischer sagen: durch die Hälfte der atombindenden Kraft eines Atoms Sauerstoff, die andere Hälfte muss dann durch irgend eine andere Kraft, die gleich der des Wasserstoffs ist ( $= 1$ ) im Gleichgewicht gehalten sein. Wir wollen des leichteren Verständnisses wegen gleich Beispiele anführen. Wir bezeichnen deshalb durch kleine Striche neben den die Elemente bedeutenden Buchstaben die Anzahl der atombindenden Kräfte des Elements dergestalt, dass ein Strich die Einheit ausdrückt,



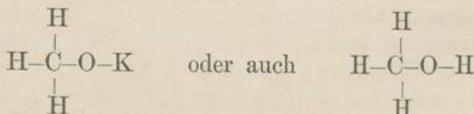
Nun betrachten wir die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs, das ist die Verbindung von einem Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff



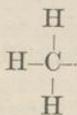
In dieser Verbindung kann ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor, Brom, Jod, Kalium etc. vertreten sein, also:



oder durch die Hälfte der atombindenden Kraft des Sauerstoffs, dessen andere Hälfte durch ein einwerthiges Element neutralisirt ist, also

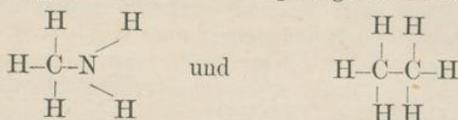


Wir sehen demnach aus diesen beiden letzten Fällen, dass die Gruppe OK ( $\text{O}^-\text{K}$ ) und OH ( $\text{O}^-\text{H}$ ) wie ein einwerthiges Element ein Atom Wasserstoff zu vertreten im Stande ist. Und es darf uns dies nicht auffallend sein, wenn wir erwägen, dass in der Gruppe  $\text{CH}_3$



eine ungesättigte Affinität frei wirkend ist und nur durch eine gleich grosse Kraft unwirksam gemacht werden kann, gleichgültig ob diese gegenwirkende Kraft die volle Kraft eines Atoms eines einwerthigen Elements, oder der Rest aller wirkenden Kräfte eines Atomcomplexes ist, wenn nur seine Grösse = 1 ist. Wir nennen derartige Atomcomplexes, in denen freie Affinitäten noch vorhanden sind und die demnach in freiem Zustande nicht existenzfähig sind, sondern nur als in sich geschlossene Gruppen in Verbindungen vorkommen und meist als solche aus einer Verbindung in eine andere übergeführt werden können, **Radicale**. Die Gruppe OH (Hydroxyl) ist ein Radical.

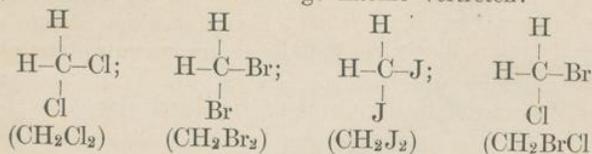
In derselben Weise fortfahrend können wir auch ein H durch die Gruppe  $\text{NH}_2$ , die ebenfalls einwerthig ist, ja sogar durch die Gruppe  $\text{CH}_3$  ersetzen und gelangen so zu den Formeln



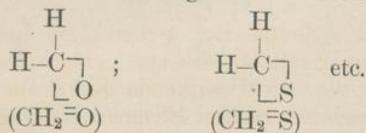
Die letztere Formel  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  bezeichnet eine Verbindung einer neuen Kohlenstoffreihe, mit welcher wir in derselben Weise alle Substitutionen vornehmen können, wie mit der Verbindung  $\text{CH}_4$ , doch wollen wir noch bei unserem ersten Beispiele bleiben.

Wir haben bis jetzt in der Gruppe  $\text{CH}_4$  nur ein Atom H durch andere einwerthige Atome oder Atomgruppen (Radiale) vertreten lassen; in gleicher Weise können wir zwei Atome H durch zwei einwerthige Atome oder Radiale oder durch ein zweiwerthiges Atom, oder durch ein zweiwerthiges Radical ersetzen. Wir würden dann z. B. folgende Körper erhalten:

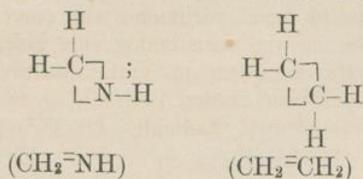
1) 2H durch zwei einwerthige Atome vertreten:



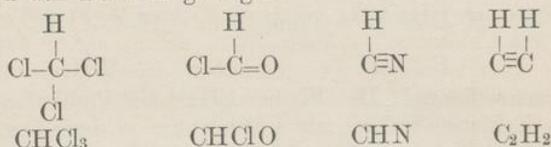
2) 2H durch ein zweiwerthiges Atom vertreten:



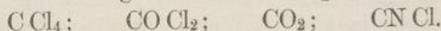
3) 2H durch ein zweiwerthiges Radical vertreten:



Wir können ferner in der Gruppe  $\text{CH}_4$  3 Atome H durch 3 einwerthige Atome oder Radicale, oder durch ein zweiwerthiges und ein einwerthiges Atom, oder durch ein dreiwerthiges Atom (oder Radical) vertreten lassen und würden dann zu den Formeln gelangen:

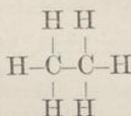


Schliesslich könnten wir allen 4 Atomen Wasserstoff 4 einwerthige Elemente substituiren, oder ein zweiwerthiges und zwei einwerthige, oder zwei zweiwerthige, oder ein dreiwerthiges und ein einwerthiges Element; Beispiele dafür wären:



Wir werden später eine noch grössere Mannigfaltigkeit der Substitutionen kennen lernen, hier haben wir nur den Grundsatz fest im Auge zu behalten, dass nur äquivalente, gleichwerthige Mengen von Atomen oder Atomgruppen sich vertreten können.

Ein oben angeführtes Beispiel wollen wir nun etwas näher der Betrachtung unterziehen. Es ist die Vertretung eines Atoms Wasserstoff in der Gruppe  $\text{CH}_4$  durch das einwerthige Radical  $\text{CH}_3$ :



oder  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ , d. h.  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

In dieser schon complicirteren Verbindung können wir, wie bereits oben kurz angedeutet worden ist, dieselben Substitutionen sich vollenden lassen, wie in der Verbindung  $\text{CH}_4$ , nur wird die Anzahl der abgeleiteten Stoffe eine noch grössere, und überdies werden wir hier schon solchen Körpern begegnen, die bei gleicher Zusammensetzung ihre Verschiedenheit in den Eigenschaften klar hervortreten lassen.

Wird z. B. in der Verbindung  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  ein Atom Wasserstoff durch irgend ein einwerthiges Element oder ein

einwerthiges Radical vertreten, wir wählen der Einfachheit wegen wieder Chlor, so entsteht die Verbindung  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ . Solcher Verbindungen kann es nur eine einzige geben, es ist gleichgültig, ob dieselbe  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$  geschrieben wird, denn die verschiedenen Atome Wasserstoff wirken in der Gruppe  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  völlig in gleicher Weise. Wohin wir auch das Chloratom verlegen, stets nimmt es (räumlich gedacht) dieselbe Lage ein gegenüber den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen. Die Formel  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$  soll uns nichts anderes ausdrücken, als dass wir eine Verbindung vor uns haben, welche aus zwei mit einfacher Affinität an einander gebundenen Kohlenstoffatomen besteht. Bei dem einen der beiden Kohlenstoffatome sind die übrigen drei Affinitäten lediglich durch drei Wasserstoffatome, bei dem anderen dagegen zwei durch zwei Wasserstoffatome und eins durch ein Chloratom neutralisirt. Welches der beiden Kohlenstoffatome aber wir als erstes und welches wir als zweites schreiben, ist völlig gleichgültig. Es ist also nur eine Verbindung möglich, welcher die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl})$  zukommt. Anders schon gestaltet sich das Verhältniss, wenn wir ein zweites Chloratom einem Wasserstoffatom substituiren. Es sind alsdann zwei Fälle denkbar. Entweder verdrängt das zweite Chloratom ein Wasserstoffatom von demjenigen Kohlenstoffatom, welches schon ein Chloratom besitzt, um die Verbindung  $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$  zu bilden, oder es ersetzt ein Wasserstoffatom an dem anderen Kohlenstoffatom, um den Körper  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$  entstehen zu lassen, d. h. entweder erhalten wir eine Verbindung, in welcher das eine der beiden Kohlenstoffatome mit drei Wasserstoffatomen, das andere mit nur einem Wasserstoffatom und zwei Chloratomen vereinigt ist, oder eine solche, in welcher beide Kohlenstoffatome nur noch mit zwei Wasserstoffatomen, beide aber auch noch mit je einem Chloratom verbunden sind. Hiermit haben wir zwei Körper gewonnen, die bei absolut gleicher Zusammensetzung und gleicher Moleculargrösse verschiedene Eigenschaften besitzen müssen, weil die gegenseitige Stellung der beiden Chloratome die Eigenschaften der Verbindung in hohem Maasse beeinflusst. Solche Verbindungen, welche bei Gleichheit der Zusammensetzung und des Molecüls Verschiedenheit der Eigenschaften zeigen, nennt man isomere Verbindungen.

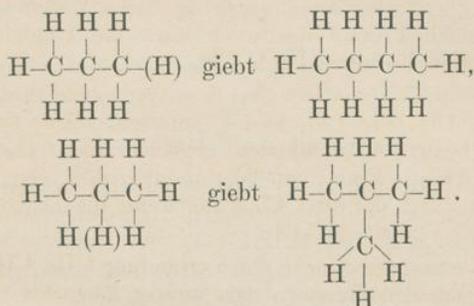
Die grosse Anzahl der Isomeren hat die Chemiker genöthigt, tiefer in den Bau der Verbindungen einzudringen, weil, wie oben schon erwähnt, bei isomeren Verbindungen nur die Ungleichheit der Constitution auch die Ungleichheit der Eigenschaften bedingen kann.

Derselbe Fall von Isomerie liegt vor, sobald in die Verbindung  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  drei Chloratome eintreten. Man sieht sofort, dass die beiden Möglichkeiten gegeben sind  $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ . Eine dritte Verbindung, d. h. eine dritte Art der Vertheilung der drei Chloratome an die beiden Kohlenstoffatome ist nicht denkbar.

So können wir also in der Verbindung  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  allmählich alle Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Radicale ersetzen, und zwar entsteht nur je eine Verbindung, wenn wir ein Wasserstoffatom durch ein Atom eines einwerthigen Elements oder durch ein einwerthiges Radical vertreten lassen, und je zwei isomere Verbindungen, wenn wir zwei Wasserstoffatome durch zwei Atome eines einwerthigen oder ein Atom eines zweiwerthigen Elements oder durch zwei einwerthige oder ein zweiwerthiges Radical ersetzen. In gleicher Weise können stets zwei isomere Verbindungen beim Austausch von drei und von vier Wasserstoffatomen durch die gleichwerthige Menge irgend welcher Elemente oder Radicale entstehen. Werden aber fünf oder gar alle sechs Wasserstoffatome der Verbindung  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  durch andere Elemente oder Radicale ersetzt, so kann nur wieder je eine neue Verbindung dadurch entstehen. Wir wollen hier nur noch den einen Fall hervorheben, dass nämlich ein Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical  $\text{CH}_3$  vertreten ist, alsdann wird die Verbindung  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  oder  $\text{C}_3\text{H}_8$  erhalten. Selbstverständlich ist nach den obigen Ausführungen nur eine solche Verbindung möglich. Findet jedoch in dieser abermals dieselbe Substitution statt, so kann das Radical  $\text{CH}_3$  entweder ein Wasserstoffatom eines der beiden in der Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_8$  vorhandenen  $\text{CH}_3$ , oder aber des  $\text{CH}_2$  austauschen und es entsteht im ersten Fall die Verbindung  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , im zweiten dagegen  $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$ . Des leichteren Verständ-

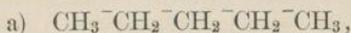
nisses wegen wollen wir in den folgenden beiden Formeln

dasjenige H, welches durch  $\text{CH}_3$  ausgetauscht werden soll, durch eine Klammer kenntlich machen:

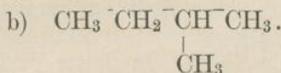


Im ersten Fall bilden die Kohlenstoffatome eine kettenförmig an einander gebundene Reihe, im zweiten sind jedoch drei Kohlenstoffatome an das vierte gebunden. Es sind demnach zwei isomere Verbindungen  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  möglich.

Wenn wir in den so erhaltenen zwei Verbindungen  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  abermals ein H durch das Radical  $\text{CH}_3$  ersetzen, so erhalten wir aus der ersten Verbindung, nämlich  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , durch Austausch eines H in einem der beiden vorhandenen  $\text{CH}_3$  die Verbindung

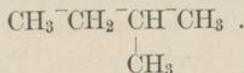


durch Austausch eines H in einem der beiden vorhandenen  $\text{CH}_2$  die Verbindung



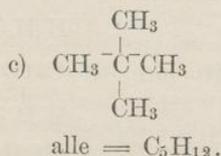
Aus der zweiten Verbindung, nämlich  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  erhalten

wir durch Austausch eines H der drei vorhandenen  $\text{CH}_3$  durch das Radical  $\text{CH}_3$  die Verbindung



Wir sehen aber sofort, dass dieselbe identisch ist mit Verbindung b). Aber wir können noch das eine H des CH

durch das Radical  $\text{CH}_3$  ersetzen und gelangen alsdann zu der Verbindung



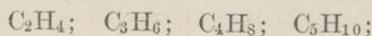
In diesem Falle haben wir also schon drei Isomere. Noch grösser wird die Zahl der isomeren „Kohlenwasserstoffe“ sein, denen die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  zukommt, und es steigt dieselbe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ungeheuer rasch, nämlich nach den Gesetzen der Permutation.

Wenn wir nun die einzelnen Glieder der bis jetzt betrachteten, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden und Kohlenwasserstoffe genannten Verbindungen neben einander stellen:

$\text{CH}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ;  
so erkennt man sofort, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden durch ein Plus von  $\text{CH}_2$  unterscheidet. Bezeichnen wir die Anzahl der Kohlenstoffatome mit  $n$ , wo  $n$  jede ganze Zahl von 1 an bedeutet, so ist die Anzahl der Wasserstoffatome  $2n+2$ , also die erwähnte Reihe besitzt gemeinschaftlich die Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Wenn wir dagegen von der Verbindung  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (S. 9) ausgehen, also derjenigen, in welcher die beiden Kohlenstoffatome mit je zwei Affinitäten an einander haften, und in dieser ein Atom H gegen  $\text{CH}_3$  austauschen, so erhalten wir:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_3\text{H}_6$ . In dieser Verbindung können wir den Austausch eines H gegen  $\text{CH}_3$  fortsetzen, und zu den Verbindungen:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (beide

=  $\text{C}_4\text{H}_8$ ) gelangen. So könnten wir fortfahren, und abgesehen von den vielen möglichen Isomeriefällen bei den höher zusammengesetzten Gliedern die Reihe erhalten:



Verbindungen also, denen die allgemeine Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  zukommt, wobei  $n$  jede ganze Zahl von 2 an sein kann. Ein

Körper  $\text{CH}_2$  dagegen ist bis jetzt nicht erhalten worden, seine Existenz auch bei der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs nicht sehr wahrscheinlich.

Sind zwei Kohlenstoffatome mit je drei Affinitäten an einander gebunden, so resultirt der Körper  $\text{CH}=\text{CH} = \text{C}_2\text{H}_2$  (S. 10). Aus diesem leitet sich durch Substitution der Körper  $\text{CH}=\text{C}^-\text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_4$  ab u. s. f., so dass auch hier eine Reihe von Kohlenwasserstoffen aufgebaut werden kann:  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{C}_3\text{H}_4$ ;  $\text{C}_4\text{H}_6$  etc., oder mit der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Der kleinste Werth von  $n$  ist wiederum 2.

Solche Reihen nun, die sich von einander ableiten lassen durch Austausch je eines H gegen ein  $\text{CH}_3$ , heissen homologe Reihen;  $\text{CH}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  bilden eine „homologe“ Reihe; ebenso  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{C}_3\text{H}_6$ ;  $\text{C}_4\text{H}_8$ ; endlich  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{C}_3\text{H}_4$ ;  $\text{C}_4\text{H}_6$ .

Alle Kohlenwasserstoffe, denen die allgemeinen Formeln  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  etc. zukommen, können in Verbindungen von der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  übergeführt werden, d. h. es kann durch Einfügung von Wasserstoff die doppelte und dreifache Bindung der Kohlenstoffe bis zur einfachen losgelöst werden. Weil also jene Kohlenwasserstoffe Wasserstoff noch aufzunehmen fähig sind, hat man sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe genannt, im Gegensatz zu denen der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , welche das Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen, nicht besitzen und gesättigte Kohlenwasserstoffe heissen.

$\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_2-\text{CH}_2$  kann noch zwei Atome Wasserstoff aufnehmen und sich in die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3-\text{CH}_3$  umwandeln. Ebenso kann  $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}=\text{CH}$  noch vier Atome Wasserstoff aufnehmen, um in die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3-\text{CH}_3$  überzugehen.

Nach diesem kurzen Ueberblick über die Ableitung der organischen Verbindungen aus einander wollen wir zur speciellen Beschreibung derselben übergehen, und zwar zuerst alle diejenigen Körper abhandeln, welche im Molecül nur ein Kohlenstoffatom besitzen, welche sich also von dem Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_4$  ableiten lassen. Alsdann wollen wir die Körper, welche zwei an einander haftende Kohlenstoffatome besitzen und vom Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  abzuleiten sind, folgen lassen. Darauf die von  $\text{C}_3\text{H}_8$  sich ableitenden Verbindungen u. s. f.

*Die drei ungesättigten Kohlenstoffe bilden drei Reihen (s. u. S. 16):*

$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_3\text{H}_4$	$\text{C}_4\text{H}_6$
( $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ )	( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )	( $\text{CH}=\text{CH}$ )

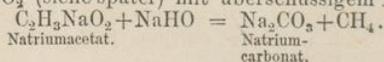
C<sub>1</sub> Gruppe.

## Methylverbindungen.

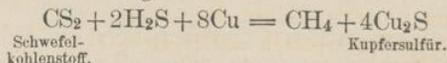
**Methylwasserstoff**, Grubengas, Methan, Sumpfgas; CH<sub>4</sub>.

Diese einfachste Kohlenstoffverbindung kommt in Sümpfen und Steinkohlenbergwerken (schlagende Wetter) vor und ist dort durch freiwillige langsame Zersetzung organischer Stoffe bei Luftabschluss entstanden. Sie entströmt an einigen Orten dem Boden (bei Baku), ist in den Petroleumgasen enthalten, entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe und bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Leuchtgases.

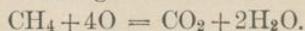
Das Grubengas wird dargestellt durch Erhitzen von Natriumacetat C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub> (siehe später) mit überschüssigem Natriumhydrat:



Auch lässt es sich künstlich aus unorganischen Stoffen darstellen. Leitet man Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff gemeinschaftlich über glühendes metallisches Kupfer, so erhält man Grubengas:

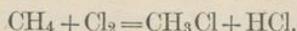


Es ist ein farb- und geruchloses, nur bei sehr niederen Temperaturen durch sehr starken Druck condensirbares Gas, dessen Gasvolumgewicht = 8 ist (d. h. 8mal so schwer als Wasserstoff), Moleculargewicht = 16. Es ist leicht entzündlich, verbrennt mit kaum leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser und bildet mit Luft (oder Sauerstoff) gemischt ein explodirendes Gemenge:



(In den Kohlenbergwerken, wo es mit Luft gemischt ist, ist es, durch die Lampe der Grubenarbeiter entzündet, die Ursache der „schlagende Wetter“ genannten Explosionen.)

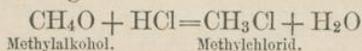
Wird eine Mischung von Grubengas und Chlor zu gleichen Volumen dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, so erhält man das erste Chlorsubstitutionsproduct desselben:



### Halogen-Substitutionsproducte.

I. Es ist ein H des Grubengases durch ein Halogen ersetzt.

**Methylchlorid**, Chlormethyl,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Kommt in der Natur nicht vor. Es wird aus Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure dargestellt:



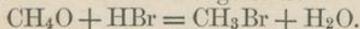
Methylalkohol.

Methylchlorid.

Man leitet in mit Zinkchlorid versetzten und erhitzten Methylalkohol Salzsäuregas und fängt das entweichende Gas über Wasser auf.

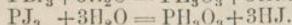
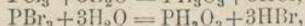
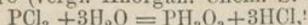
Farbloses, angenehm riechendes und süßlich schmeckendes Gas, das sich in einer starken Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet und bei  $-21^\circ$  siedet. Volumgew. = 25.25; Moleculargew. = 50.5.

**Methylbromid**, Brommethyl,  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Es wird aus Methylalkohol und gasförmiger Bromwasserstoffsäure oder nasirender Bromwasserstoffsäure dargestellt:



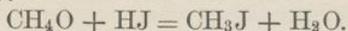
Man lässt Brom bei guter Abkühlung tropfenweise zu Methylalkohol, unter welchem sich amorpher Phosphor befindet, hinzufließen. \*)

\*) Die Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PJ}_3$  zersetzen sich bekanntlich durch Wasser in phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure (vergl. Anorgan. Chem. S. 130 und 131):



Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 5° C. siedet. Volumgew. des Gases = 47.5, Moleculargew. = 95.

**Methyljodid**, Jodmethyl, CH<sub>3</sub>J. Wird dargestellt aus Methylalkohol und gasförmiger oder auch nascirender Jodwasserstoffsäure:



Zu Methylalkohol, in welchem Jod gelöst ist, wird Phosphor in kleinen Stückchen gegeben und das gebildete Jodmethyl abdestillirt.

Farblose, angenehm riechende, bei 44° siedende Flüssigkeit, die sich am Licht durch theilweise Zersetzung gelb bis roth färbt. Gasvolumgew. 71, Moleculargew. 142.

## II. Es sind zwei H des Grubengases durch Halogene vertreten.

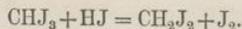
Methylenchlorid; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Entsteht gleichfalls durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas oder auch von Chlor auf Methylchlorid. Wenig gekannt. Es siedet bei 40°.

Methylenbromid; CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, (Sdp. 80—82°), und

Methylenjodid, CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (Sdp. ca. 182°).

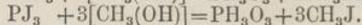
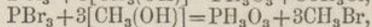
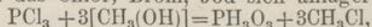
Alle drei bieten wegen der Schwierigkeit, sie darzustellen, und weil sie bis jetzt wenig untersucht worden sind, nur als Schema für uns ein Interesse dar.

Das Methylenchlorid wird durch Einleiten von Chlor zu unter Wasser befindlichem Methylenjodid, in gleicher Weise das Methylenbromid durch Zusatz von Brom zu Methylenjodid, dieses selbst aber aus dem gleich zu erwähnenden Jodoform durch Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor dargestellt:



Die Jodwasserstoffsäure wirkt demnach rückwärts substituierend, d. h. wieder Wasserstoff einführend ein. Der zu gleicher Zeit zugesetzte Phosphor hat den Zweck, mit dem frei gewordenen Jod zu Jodphosphor sich zu verbinden, welcher seinerseits durch das

In ganz analoger Weise wirken die Alkohole, nur dass der organische Rest an das Chlor, Brom, Jod sich anlagert:

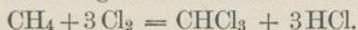


Wir werden später diese Reaction ausführlicher zu besprechen Gelegenheit haben.

Wasser zersetzt, neue Jodwasserstoffsäure zur Wirkung kommen lässt (s. Anhang).

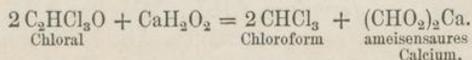
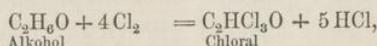
III. Es sind drei H des Grubengases durch Halogene vertreten.

**Chloroform, Chloroformium;**  $\text{CHCl}_3$ . Ist gleichfalls ein Product der Einwirkung von Chlor auf Grubengas:



Es wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Weingeist dargestellt.

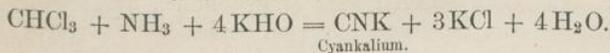
1 Th. Chlorkalk, 4 Th. Wasser und  $\frac{1}{3}$  Th. Weingeist von 0.85 spec. Gew. werden rasch bis zum Eintreten der Reaction erwärmt, und dann wird das Feuer entfernt. Das Chloroform destillirt mit Wasser gemischt über, wird von diesem getrennt, getrocknet und destillirt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen. Durch die Einwirkung von Chlor auf Weingeist wird Chloral erzeugt und dieses durch den Kalk in Chloroform zersetzt:



Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süßlichem Geschmack. Das spec. Gewicht desselben bei  $0^\circ$  ist 1.525, bei  $17^\circ \text{C.} = 1.491$ . Es siedet bei  $62^\circ$ . Das Chloroform brennt schwierig mit grünesäumter Flamme, ist sehr wenig in Wasser löslich, theilt demselben jedoch seinen Geruch und Geschmack mit; ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Wenn es rein ist, so sinkt es in Wasser unter ohne eine Trübung zu erzeugen, ist es dagegen alkoholhaltig, so bleibt das überstehende Wasser lange trübe. Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird es zu ameisensaurem Kalium und Chlorkalium zersetzt:



durch Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumhydrat wird es in Cyankalium und Chlorkalium verwandelt:



Es wird sowohl in der Medicin wie in den Gewerben vielfach angewendet. In der Medicin dient es zur Hervorbringung von Gefühllosigkeit, als Anästheticum. Zu diesem Behufe muss es vollkommen rein und trocken sein. Es muss klar und durchsichtig, nicht trübe sein (Feuchtigkeit), es muss das oben erwähnte spec. Gewicht und den Siedepunkt besitzen (Verunreinigung mit Alkohol und anderen fremden Chloriden), es darf Lakmuspapier nicht röthen und Silbernitratlösung nicht trüben (freie Chlorwasserstoffsäure), es darf mit alkoholischer Kalilösung keine Fällung von Chlorkalium geben (fremde Chloride). Zu seiner Darstellung für medicinische Zwecke darf nur reiner, fuselfreier Alkohol angewendet werden.

In den Gewerben findet das Chloroform Anwendung zur Auflösung von Brom, Jod, Alkaloiden, Phosphor, Gutta-Percha, Harzen, etc.

**Bromoform**,  $\text{CHBr}_3$ . Zu einer Auflösung vom 1 Theil Kaliumhydrat in 1 Th. Aethylalkohol setzt man Brom, bis eine bleibende Gelbfärbung eintritt. Die unten liegende Oelschicht ist Bromoform.

Farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei  $152^\circ$  siedet und das spec. Gew. 2.9 bei  $12^\circ$  besitzt.

**Jodoform**, *Jodoformium*,  $\text{CHJ}_3$ . Man löst 2 Th. Natriumcarbonat in 10 Th. Wasser, setzt 1 Th. Alkohol hinzu, erwärmt auf  $60-80^\circ$  und trägt nach und nach 1 Th. Jod ein.

Das Jodoform krystallisirt in gelben Blättchen oder Tafeln, die einen dem Safran ähnlichen Geruch besitzen und bei  $119^\circ$  schmelzen. In trockenem Zustande lässt es sich nur unter theilweiser Zersetzung sublimiren, dagegen ist es mit Wasserdämpfen leicht destillirbar. In Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich.

Seine Anwendung in der Medicin beruht auf seinem hohen Jodgehalt, es wirkt wie Jod, aber milder wie dieses.

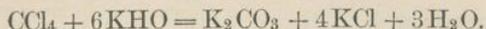
#### IV. Es sind die vier H des Grubengases durch Halogene ersetzt.

**Kohlenstofftetrachlorid**, Chlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ .

Der Chlorkohlenstoff ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Grubengas, auf Methylechlorid und auf Chloroform. Aus dem letzteren wird er gewöhnlich dargestellt.

Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die

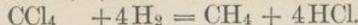
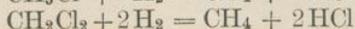
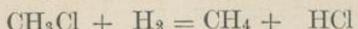
bei 78° siedet. Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird er zu Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid zersetzt:



Bromkohlenstoff,  $\text{CBr}_4$ , bildet glänzende, bei 92 5° schmelzende Tafeln.

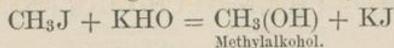
Jodkohlenstoff,  $\text{CJ}_4$ , bildet dunkelrothe, leicht zersetzliche Octaëder.

Alle bis jetzt erwähnten Chloride etc. erleiden unter dem Einfluss nascirenden Wasserstoffs eine Rücksubstitution durch Wasserstoff und erzeugen wieder Grubengas. Natriumamalgam (eine Verbindung von Natrium und Quecksilber) zersetzt langsam das Wasser und bewirkt eine anhaltende Entwicklung von Wasserstoff. Wird nun eines der erwähnten Chloride etc. mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, so erhält man stets als Endproduct Grubengas:



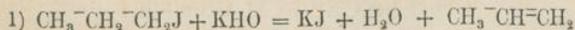
Allgemeine Reactionen der Chloride, Bromide, Jodide der Kohlenwasserstoffe. Die Chloride, Bromide und Jodide dienen wegen ihrer Reactionsfähigkeit, d. h. wegen ihres Vermögens, unter dem Einfluss chemischer Agentien das Halogen gegen andere einwerthige Atome oder Radicale leicht auszutauschen, gewöhnlich als Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Verbindungen.

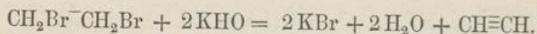
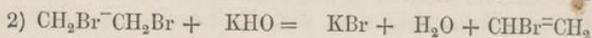
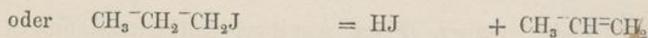
1) Durch Digestion mit Kaliumhydrat oder Natriumhydrat wird in ihnen das Halogen durch OH, Hydroxyl, ersetzt:



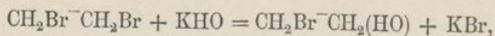
Methylalkohol.

In den höheren Kohlenstoffreihen wirkt meist das Kaliumhydrat in der Weise ein, dass aus dem Chlorid, Bromid und Jodid  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  oder  $\text{HJ}$  abgespalten und dadurch ein Kohlenwasserstoff der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (oder ein Derivat desselben) erzeugt wird. Namentlich findet die Zersetzung nach dieser Richtung hin statt, wenn zwei oder mehr Wasserstoffatome durch das Halogen ersetzt sind:

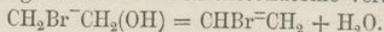




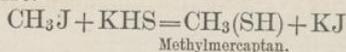
Diesen chemischen Vorgang können wir uns in der Weise stellend vorstellen, dass in der ersten Phase das Halogen durch Hydroxyl ersetzt würde:



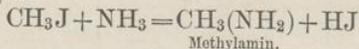
dass jedoch sofort dieses Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser sich vereinigt und die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome veranlasst:



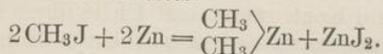
2) Durch Kaliumsulfhydrat wird dem Halogen SH, Sulfuryl, substituiert:



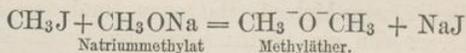
3) Ammoniak bewirkt die Einführung von NH<sub>2</sub>, Amid, für das Halogen:



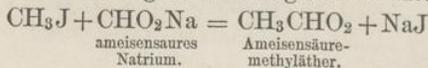
4) Durch metallisches Zink entsteht die Zinkverbindung des Kohlenwasserstoffrestes:



5) Durch Natriumalkoholate (siehe später) entstehen die Aether:



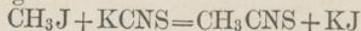
6) Durch Natrium- oder Silbersalze der organischen Säuren entstehen die sog. zusammengesetzten Aether:



7) Durch Cyankalium (siehe später) werden die Cyanide erzeugt:



8) Durch Sulfocyanalium (siehe später) werden die Sulfocyanide erzeugt:



Es giebt noch eine grosse Anzahl von Reactionen, deren die Chloride etc. fähig sind, die alle hier zu erwähnen uns zu weit führen würde.

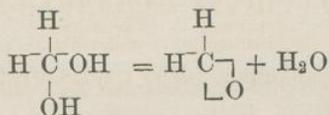
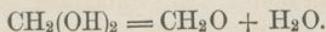
Fast stets finden diese Reactionen in der Weise statt, dass bei Behandlung der Chloride etc. mit den Kalium- oder Silberverbindungen irgend welcher Radicale das Halogen sich mit dem Metall zum Salz verbindet und die beiden Molecülreste zu einem neuen Molecül sich vereinigen, also  $XCl + YAg = AgCl + XY$ .

Bemerk't zu werden verdient noch, dass die Jodide am reactivsten sich erweisen, weniger die Bromide und noch weniger die Chloride, doch auch die beiden letzteren noch in sehr hohem Grade.

### Hydroxyl-Substitutionsproducte.

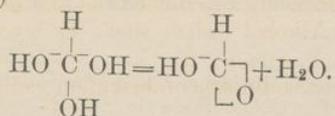
Die Hydroxyl-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind die wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie, weil sie sowohl im Lebensprocess als auch in den Gewerben von hoher Bedeutung sind und dem Chemiker fast stets das Material liefern, alle anderen Derivate entweder direct aus ihnen oder auf Umwegen darzustellen.

Wenn in einem Kohlenwasserstoff ein H durch ein Hydroxyl (OH) vertreten wird, so entsteht ein Alkohol, z. B.  $CH_3(OH)$ . Werden 2H durch 2OH ersetzt, so tritt, sobald die Austauschung beider H-Atome an demselben Kohlenstoffatom stattfindet, ein Molecül  $H_2O$  aus, und das übrig bleibende O lagert sich mit beiden Affinitäten in die entstandene Lücke, z. B.

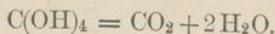


Solche Körper sind entweder Aldehyde oder Ketone (den Unterschied beider Klassen werden wir später kennen lernen). Wird ein drittes Wasserstoffatom durch OH verdrängt, so tritt gleichfalls ein Molecül Wasser aus, und es entsteht eine Ver-

bindung, welche statt der drei OH die Gruppe O(OH) besitzt, z. B. CHO(OH)



Solche Verbindungen nennt man Säuren. Ein viertes H kann nur in der Methylreihe durch OH ersetzt werden, in allen anderen Reihen ist es durch kohlenstoffhaltige Radicale vertreten. In der Methylreihe selbst treten in diesem Falle zwei Molecüle Wasser aus:



**Methylalkohol**, Holzgeist,  $\text{CH}_3(\text{OH}) = \text{CH}_4\text{O}$ .

Der Methylalkohol kommt neben Essigsäure in den Destillationsproducten des Holzes vor. Ferner ist er in dem Oel der *Gaultheria procumbens*, dem Gaultheria- oder Wintergreenöl, in Verbindung mit Salicylsäure enthalten.

Seine Darstellung geschieht aus dem wässrigen Destillationsproduct des Holzes, dem sog. rohen Holzessig.

Man destillirt dieses vom Theer getrennte Product bis zu etwa 10 Proc. über gebranntem Kalk, wiederholt diese Operation mehrere Male, reinigt den so gewonnenen rohen Holzgeist dadurch, dass man geglühtes poröses Calciumchlorid hinzufügt, mit welchem er eine Verbindung eingeht, giesst von der entstandenen Krystallmasse alle öligen Producte ab, wäscht den Krystallkuchen mit Aether und zersetzt endlich die Verbindung durch Destillation mit Wasser. Der so gewonnene Methylalkohol ist nach seiner Entwässerung durch gebrannten Kalk noch nicht chemisch rein, kann aber für die meisten Zwecke schon verwendet werden.

Um ihn vollends zu reinigen, wird er in den krystallisirenden Oxalsäureäther übergeführt, dieser mehrmals umkrystallisirt, durch Destillation mit Wasser wieder zersetzt und der so erhaltene wässrige Methylalkohol durch gebrannten Kalk und durch wasserfreies Kupfersulfat vom Wasser befreit.

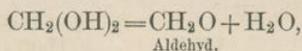
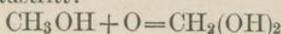
Der Holzgeist ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, dem Weingeist ähnlich riechend und schmeckend. Er siedet bei 65°, hat das spec. Gew. 0.798 bei 0°. Sein Gasvolumgewicht ist 16, sein Moleculargewicht 32. Er löst sich

in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure etc., löst seinerseits ätherische Oele und alle Salze, welche in gewöhnlichem Alkohol löslich sind. Er brennt, angezündet, wie Weingeist.

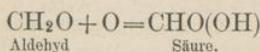
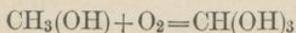
Er wird in der Anilinfarbenfabrikation vielfach angewendet.

### Allgemeine Reactionen der Alkohole.

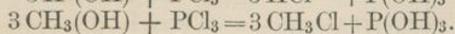
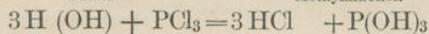
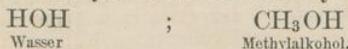
1) Die Alkohole gehen durch Oxydation in die entsprechenden Aldehyde und Säuren über. Die Oxydation vollzieht sich in der Weise, dass nacheinander ein zweites und dann ein drittes Wasserstoffatom an demselben Kohlenstoff, an welchem das Hydroxyl sich befindet, gegen ein Hydroxyl sich austauscht und aus der so gebildeten Verbindung ein Molecül Wasser austritt:



ferner

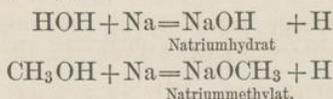


2) Alle Alkohole geben mit Phosphorchlorid, Phosphorbromid und Phosphorjodid die einfach chlorirten, bromirten, jodirten Kohlenwasserstoffe und phosphorige Säure. Sie wirken bei dieser Reaction in ähnlicher Weise wie das Wasser, und in der That können sie als Wasser betrachtet werden, in welchem ein H durch einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist; der Methylalkohol als methylirtes Wasser:

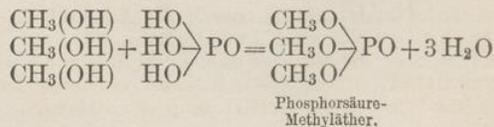
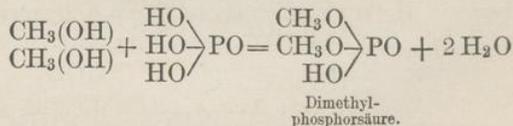
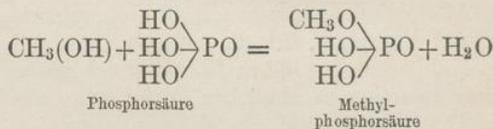
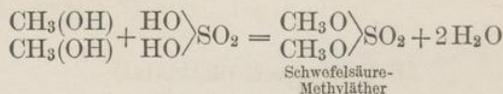
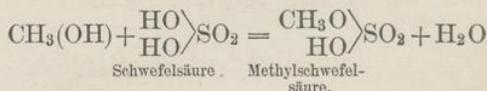
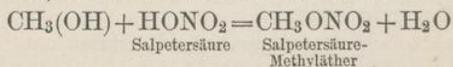


3) Alle Alkohole lösen Kalium oder Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf und bilden dann feste Verbindungen, die sehr reactiv sind, d. h. das Metall, K oder Na,

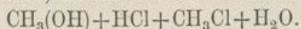
leicht gegen andere einwerthige Elemente oder Radicale austauschen. Auch in diesem Falle wirken die Alkohole in derselben Weise wie Wasser:



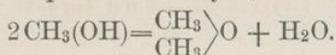
4) Die Alkohole bilden mit Säuren unter Austritt von Wasser Verbindungen, welche zusammengesetzte Aether oder Ester genannt werden. Bei Säuren, welche mehrere durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome besitzen, also mehrbasisch sind, heissen diejenigen Verbindungen, in welchen ein oder mehrere solcher vertretbaren Wasserstoffatome noch vorhanden sind, Aethersäuren oder Estersäuren:



Mit gasförmiger Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure liefern sie daher die Chloride, Bromide oder Jodide:



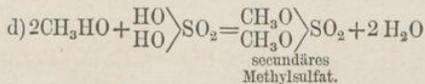
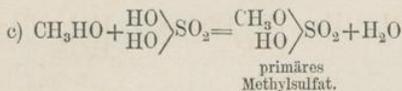
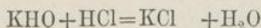
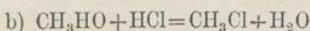
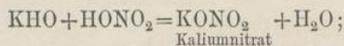
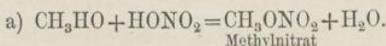
5) Die Alkohole gehen durch Erwärmen mit Schwefelsäure in ihre entsprechenden Oxyde, in die Aether über:



Mit dem Namen Aether hat man diejenigen Verbindungen belegt, in welchen zwei Kohlenwasserstoffreste durch ein Sauerstoffatom verbunden sind.

Fast alle Reactionen, durch welche die Alkohole sich verändern lassen, werden leicht verständlich, wenn wir annehmen, dass diese sich wie die Basen der anorganischen Stoffe, d. h. wie die Metallhydrate, verhalten, dass demnach  $\text{CH}_3\text{HO}$ , Methylhydrat, dem  $\text{KHO}$ , Kaliumhydrat ähnlich sei.

1) Die Alkohole vereinigen sich mit Säuren unter Wasseraustritt zu den sog. zusammengesetzten Aethern oder Estern. Diese Ester würden nach unserer Annahme den Salzen entsprechen; z. B.

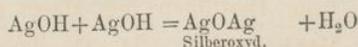
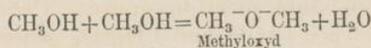


Bei den mehrbasischen Säuren bilden demnach auch die Alkohole mehrere Reihen von Salzen; nur wenn alle vertretbaren Wasserstoffatome der Säuren durch die Alkoholreste (in unserem Falle Methyl) ersetzt sind, sind die Salze neutral, in allen anderen Fällen sind die Salze sauer, d. h. es befindet sich in ihnen noch Wasserstoff, welcher durch jedes beliebige Metall ersetzt werden kann. So ist die in Gleichung c) entstandene Verbindung,

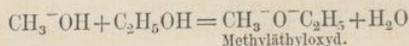
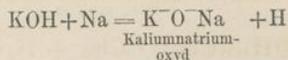
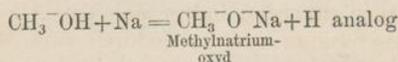
das primäre Methylsulfat, noch eine einbasische Säure, denn sie besitzt noch ein vertretbares H, das ebensowohl durch K, Na etc., wie durch Methyl oder irgend einen anderen Alkoholrest ausgetauscht werden kann.

In den zusammengesetzten Aethern ist gerade so wie bei den Sauerstoffsalzen der Alkoholrest nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem säurebildenden Element verbunden, in dem Methylnitrat mit dem Stickstoff, im Methylsulfat mit dem Schwefel.

2) Die Alkohole können in ihre Aether übergeführt werden, d. h. in ihre Oxyde, gerade so wie die Metallhydrate in die Metalloxyde:



Allein es ist durchaus nicht nöthig, dass in diesen Oxyden beide Affinitäten des Sauerstoffs durch dieselbe Atomgruppe neutralisirt werden, vielmehr kann die zweite Affinität sowohl durch ein Metallatom als auch durch einen anderen Alkoholrest ausgetauscht sein:

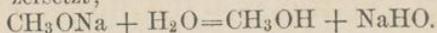


Aus allen diesen Gleichungen ersehen wir, dass der Methylalkohol sich wie eine einwerthige Basis verhält. Wir werden später Alkohole kennen lernen, die den zwei- und mehrwerthigen Basen entsprechen und diesen analog sich verhalten.

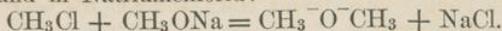
Der Methylalkohol löst Natrium unter bedeutender Wärmeerzeugung und unter Wasserstoffentwicklung auf, das Natrium ersetzt das H des Hydroxyls:



Der resultirende Körper, CH<sub>3</sub>ONa, Natriummethylat, ist fest und wird durch Wasser in Natriumhydrat und Methylalkohol zersetzt;

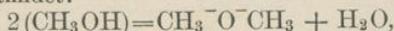


Mit den Chloriden der Alkohole setzt es sich um in die Aether und in Natriumchlorid:

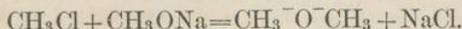


Der Methylalkohol erwärmt sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark, und es entsteht das primäre Methylsulfat oder die Methylschwefelsäure,  $\text{CH}_3\text{HSO}_4$ , welche mit Metallen Salze bildet, weil in ihr ein durch Metalle vertretbares H existirt. Unterwirft man das Gemisch der Destillation, so erhält man das neutrale Methylsulfat oder den Schwefelsäuremethyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . Ist dagegen die Schwefelsäure nicht in grossem Ueberschuss vorhanden (wenn 1 Theil  $\text{CH}_4\text{O}$  auf 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genommen worden ist), so entsteht beim Destilliren der Masse das Methyl-oxyd oder der Methyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  oder  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle \text{O}$ , bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm ätherartig riechendes Gas, das bei  $-23^\circ$  flüssig wird, leicht entzündlich ist und in Wasser sich leicht löst.

Wie der Methyläther können alle Aether der Alkohole dargestellt werden entweder, indem man den Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wodurch zwei Molecülen Alkohol ein Molecül Wasser entzogen wird, also eine Anhydridbildung stattfindet:



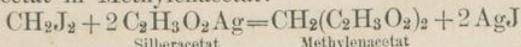
oder indem man das Chlorid, Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs mit der Natriumverbindung des Alkohols behandelt:



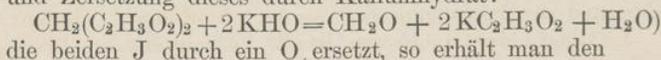
Nach dieser letzteren Methode können Aether mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten erzeugt werden, sogen. gemischte Aether.

#### Oxydation des Methylalkohols.

Werden die Dämpfe des Methylalkohols über eine glühende Platinspirale bei Luftzutritt geleitet, oder wird in dem Methylenjodid  $\text{CH}_2\text{J}_2$  (nach Ueberführung desselben durch Silberacetat in Methylenacetat:



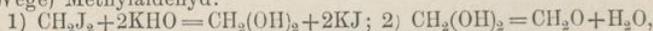
und Zersetzung dieses durch Kaliumhydrat:



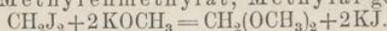
Methylaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$ . Dieser Aldehyd ist eigentlich bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, bietet aber die eigenthümliche Erscheinung dar, dass sich mehrere Molecüle an einander lagern und so ein complicirtes Molecül bilden, einen Körper, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, bei 152° schmilzt, bei noch höherer Temperatur sich in Dampf verwandelt und Methylmetaldehyd heisst. Wird jedoch dieser Körper in den Gaszustand übergeführt, so zerfällt er wieder in den einfachen Aldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$ . Solche Verschmelzung mehrerer Molecüle zu einem einzigen nennen wir Polymerisation. Wir werden dieser Erscheinung häufiger begegnen.

Der Aldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  ist, wie oben bemerkt worden ist, durch Austritt von Wasser, durch Anhydrisirung, aus dem Methylenhydrat  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  entstanden, weil zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom nicht bestehen bleiben. Wenn jedoch statt des Hydroxyls die Gruppe  $\text{O}^-\text{CH}_3$ , Oxymethyl, eingeführt wird, so sind auch diejenigen Verbindungen, welche zweimal, selbst dreimal diese Gruppe an einem Kohlenstoffatom enthalten, beständig.

So liefert Methylenjodid mit Kaliumhydrat (auf indirectem Wege) Methylaldehyd:

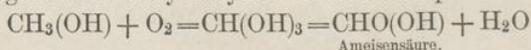


dagegen liefert dasselbe Methylenjodid mit Kalium- oder Natriummethylat das Methylenmethylat, Methylal genannt:



Das Methylal, welches auch durch vorsichtige Oxydation des Methylalkohols mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden kann, ist eine angenehm riechende, bei 42° siedende, in 3 Th. Wasser lösliche Flüssigkeit.

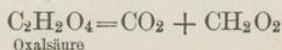
Geschieht die Oxydation durch stärker wirkende Mittel, z. B. durch Platinschwarz, durch Braunstein und Schwefelsäure, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so erhält man sogleich das trihydroxylierte Substitutionsproduct:



**Ameisensäure**  $\text{CHO}(\text{OH})$  oder  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (*Acidum formicicum*). Die Ameisensäure kommt in der Natur vor: in den Ameisen,

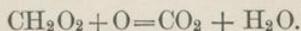
in manchen Fichtennadeln, in den Brennnesseln etc., und ist ein Product der Zersetzung von Zucker, Stärkemehl, Gummi etc. Im thierischen Organismus ist sie im Schweiß, im Blute und im Harn in sehr geringer Menge enthalten. Sie entsteht durch Oxydation des Methylalkohols, durch Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Jodoform mittelst Kaliumhydrats in der Form des Kaliumsalzes, ferner aus Cyanwasserstoffsäure und kann endlich synthetisch aus Kohlenoxyd und Kaliumhydrat dargestellt werden.

Gewöhnlich wird sie durch Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin gewonnen. Die Oxalsäure zerfällt nämlich hierbei in Kohlensäure und Ameisensäure:

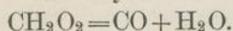


Man erwärmt gleiche Theile bei 100° getrockneter Oxalsäure und Glycerin auf 110°, bis die Gasentwicklung (Kohlensäure) aufgehört hat, setzt Wasser zur öligen Masse und destillirt. Man erhält auf diesem Wege eine verdünnte Säure. Die concentrirte Säure erhält man durch Zusatz einer neuen Menge entwässerter Oxalsäure (statt des Wassers) zu der öligen Masse und erhitzt, wobei unter abermaliger Kohlensäureentwicklung die concentrirte Ameisensäure überdestillirt.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, von stark saurem Geschmack, die auf der Haut Blasen erzeugt. Sie erstarrt bei 1° zu glänzenden Krystallen, schmilzt dann bei 8.6°, siedet bei 99°, ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich und ist als Dampf brennbar. Durch das Bestreben sich höher, d. h. zu Kohlensäure zu oxydiren, entzieht sie leicht reducirbaren Stoffen den Sauerstoff, wirkt also reducirend:



So reducirt sie z. B. Silber- und Quecksilbersalzlösungen. Man weist sie auch dadurch nach, dass man ihre Lösung mit einer Quecksilberchloridlösung erhitzt, es scheidet sich dabei Quecksilberchlorür (Calomel) aus. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt:



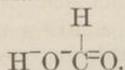
Mit Wasser bildet sie ein bei ca. 106° unter Zersetzung siedendes Hydrat  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , d. h. wahrscheinlich  $\text{CH}(\text{OH})_2$ , Orthoameisensäure.

Der Ameisenspiritus, *Spiritus formicarum*, ist eine Auflösung von 4 Theilen Ameisensäure in 96 Theilen verdünnten Spiritus.

### Allgemeines über die organischen Säuren.

Die Ameisensäure kann als Prototypus aller organischen Säuren betrachtet werden. Wenn wir nämlich die Constitution der Ameisensäure uns noch einmal vergegenwärtigen, so finden wir, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffs in folgender Weise gesättigt sind:

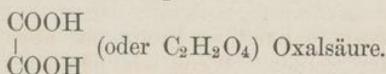
eine Affinität durch ein H  
zwei Affinitäten durch ein O und  
eine Affinität durch die Gruppe OH.



Das am Kohlenstoff haftende Atom H kann nun durch jedes beliebige einwerthige organische Radical vertreten werden, dieses Radical kann in sich noch so sehr complicirt gegliedert sein, wenn es nur der Anforderung genügt, eine freie Affinität noch zu besitzen. Oder: die in der Ameisensäure mit einem Atom H verbundene Gruppe COOH kann als einwerthige Gruppe ein anderes einwerthiges Element in einer organischen Verbindung vertreten und erzeugt dann eine Säure. Die Gruppe COOH ist Carboxyl, und die durch den Eintritt dieser Gruppe entstehenden Säuren sind Carbonsäuren genannt worden. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe fungirt wie der Wasserstoff anorganischer Säuren, er ist leicht durch Metalle vertretbar, er ist sogenannter basischer Wasserstoff. Da nun die Carboxylgruppe nur ein Atom solchen Wasserstoffs besitzt, so ist sie einbasisch. Alle organischen Körper also, welche eine Carboxylgruppe besitzen, sind einbasische Säuren.

Sind in irgend einem organischen Körper zwei Carboxylgruppen vorhanden, so ist derselbe zweibasisch u. s. f. Die Anzahl der Carboxylgruppen bestimmt die Grösse der Basicität. Zwei einfache Beispiele mögen zur Erläuterung dienen: Ist der am Kohlenstoff haftende Wasserstoff der Ameisensäure durch die Gruppe CH<sub>3</sub>, Methyl, vertreten, so entsteht der

Körper  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  (oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) Essigsäure. Die Essigsäure ist einbasisch, denn sie besitzt die Carboxylgruppe nur einmal. Ist dagegen der am Kohlenstoff haftende Wasserstoff der Ameisensäure gleichfalls durch die Carboxylgruppe vertreten, so entsteht der Körper



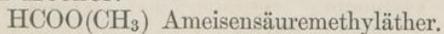
Die Oxalsäure ist zweibasisch, denn sie besitzt die Carboxylgruppe zweimal.

Vergleichen wir die empirische Zusammensetzung der Ameisensäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$  mit der des Methylalkohols  $\text{CH}_4\text{O}$ , so finden wir, dass die Ameisensäure zwei H weniger und ein O mehr besitzt als der Methylalkohol. Alle Säuren besitzen zwei Atome Wasserstoff weniger und ein Atom Sauerstoff mehr als die Alkohole, von welchen sie sich herleiten.

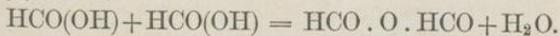
In den Säuren finden alle oben erwähnten Substitutionsgesetze Anwendung.

1) Der Wasserstoff des Carboxyls kann durch Metalle ausgetauscht werden, es entstehen so die Salze z. B.  $\text{HCOONa}$ .

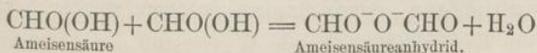
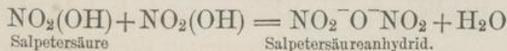
2) Der Wasserstoff des Carboxyls kann durch Alkoholreste ausgetauscht werden, es entstehen so die zusammengesetzten Aether:



3) Der Wasserstoff des Carboxyls kann auch durch den Säurerest selbst vertreten werden, wenn unter Säurerest die Säure minus OH verstanden wird, z. B. der Ameisensäurerest (Formyl) HCO;



Die so entstehenden Körper heißen Anhydride, die in analoger Weise constituirt sind, wie die anorganischen Säureanhydride:



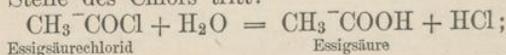
Da das Anhydrid der Ameisensäure noch nicht bekannt ist,  
Pinner, Organ. Chemie. 6. Aufl.

werden wir diese Körperklasse bei der nächsten Säure, der Essigsäure, näher kennen lernen.

4) Das Hydroxyl des Carboxyls kann durch Cl vertreten werden.

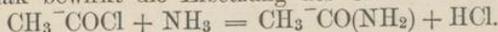
Von der Ameisensäure selbst hat dieser Körper, dem die Formel HCOCl zukommen würde, noch nicht dargestellt werden können, weil er sich stets in CO und HCl zerlegt, doch ist diese Reaction für fast alle anderen organischen Säuren ausgeführt worden.

Die so entstehenden Körper heissen Säurechloride. In ihnen kann das Chlor ausserordentlich leicht durch andere einwerthige Elemente oder Radicale ausgetauscht werden. Schon durch Wasser werden sie zersetzt, indem das Hydroxyl an die Stelle des Chlors tritt:



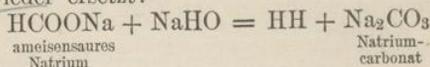
Essigsäurechlorid                      Essigsäure

Ammoniak bewirkt die Ersetzung des Cl durch NH<sub>2</sub>:

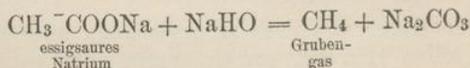


5) Das Hydroxyl des Carboxyls kann durch die Gruppe NH<sub>2</sub> vertreten werden: HCONH<sub>2</sub> (Formamid).

6) Bei der Destillation eines organischen Salzes mit überschüssigem Alkali wird die Carboxylgruppe abgespalten und durch H wieder ersetzt:

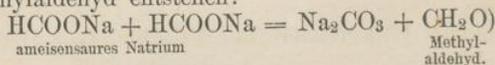


ameisensaures Natrium                      Natriumcarbonat



essigsaures Natrium                      Grubengas

7) Bei der Destillation eines organischen Salzes für sich wird ebenfalls, indem zwei Molecüle auf einander wirken, kohlen-saures Salz gebildet, während zugleich die beiden Säurereste sich aneinander lagern. (Wir werden diese Reaction später genauer kennen lernen. Bei der Ameisensäure würde der Methylaldehyd entstehen:

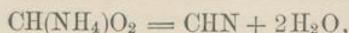


ameisensaures Natrium                      Methylaldehyd.

Verschiedene andere Austauschungen werden wir später noch kennen lernen.

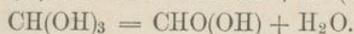
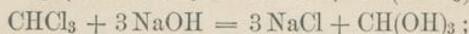
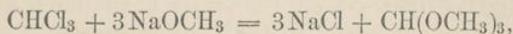
Als Salze der Ameisensäure erwähnen wir das Natrium-

salz  $\text{HCO}_2\text{Na}$  oder  $\text{CHNaO}_2$ , das Ammoniumsalz  $\text{HCO}_2(\text{NH}_4)$  oder  $\text{CH}(\text{NH}_4)\text{O}_2$ , welches beim raschen Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure (s. später) und Wasser zerfällt:



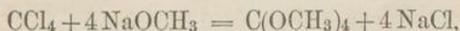
und das in schönen Nadeln krystallisirende und ziemlich schwer lösliche Bleisalz  $(\text{HCO}_2)_2\text{Pb}$ , welches zur Erkennung der Ameisensäure dient.

Die Ameisensäure ist eigentlich eine anhydrische Säure, durch Austritt von Wasser entstanden aus  $\text{CH}(\text{OH})_3$ . Wenn nun auch diese Säure selbst, die Orthoameisensäure, sehr unbeständig ist und keine Salze bildet, so sind doch ihre Aether beständig. So entsteht durch Einwirkung von Natriummethylat  $\text{NaOCH}_3$  auf Chloroform der Orthoameisensäuremethyläther  $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$ , während durch Einwirkung von Natriumhydrat auf Chloroform nur die gewöhnliche Ameisensäure (oder vielmehr ihr Natriumsalz) entsteht:



Das letzte Hydroxylsubstitutionsproduct des Grubengases, in welches die Ameisensäure überzugehen so sehr das Bestreben hat, ist  $\text{C}(\text{OH})_4$ . Aus diesem werden, wenn es in freiem Zustande auftritt,  $2\text{H}_2\text{O}$  ausgestossen, so dass die Verbindung  $\text{CO}_2$ , Kohlensäureanhydrid, entsteht. ( $\text{CH}_4\text{O}_4 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2$ .) Tritt es dagegen nicht in freiem Zustande auf, sondern ist wenigstens ein H durch ein Metall oder einen Kohlenwasserstoffrest vertreten, so wird nur ein Molecül Wasser abgespalten, und es entsteht die Verbindung  $\text{CO}(\text{OH})_2$  oder  $\text{CH}_2\text{O}_3$ .

Dagegen ist die Verbindung  $\text{C}(\text{OCH}_3)_4$ , Orthokohlensäuremethyläther, wohl beständig und kann durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorkohlenstoff erhalten werden:

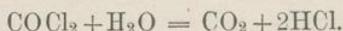


während Natriumhydrat bei der Einwirkung auf Chlorkohlenstoff nur kohlensaures Natrium neben Chlornatrium giebt.

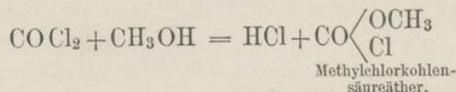
**Kohlensäure**, CO<sub>2</sub>. Sie ist bereits ebenso wie ihre Verbindungen mit den Metallen, ihre Salze, aus der anorganischen Chemie her bekannt (S. 163).

Substitutionsproducte der Kohlensäure. Beide OH der hypothetischen Kohlensäure CO(OH)<sub>2</sub> sind durch Cl ersetzt:

Chlorkohlenoxyd, Phosgen COCl<sub>2</sub>. Entsteht durch Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd im Sonnenlicht. Farbloses, unangenehm riechendes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer bei + 8° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasser zerlegt es sich zu Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure:



Das Chlorkohlenoxyd ist als Chlorid der Kohlensäure ein Säurechlorid und besitzt alle oben für diese Körperklasse erwähnten Eigenschaften. Leitet man Chlorkohlenoxyd in einen Alkohol, so erhält man den entsprechenden Chlorkohlensäureäther:



Die Chlorkohlensäureäther ihrerseits tauschen das Chlor sehr leicht gegen andere Elemente oder Radicale aus.

### Sulfosubstitutionsproducte des Grubengases.

Den meisten Sauerstoffabkömmlingen des Grubengases entsprechen Schwefelabkömmlinge, in denen also statt des Sauerstoffs Schwefel enthalten ist.

Methylsulphydrat oder Methylmercaptan CH<sub>3</sub>(SH), entsprechend dem Methylalkohol CH<sub>3</sub>(OH). Farblose, höchst unangenehm riechende, bei 21° siedende Flüssigkeit. Die Mercaptane sind Alkohole, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ausgetauscht ist und werden demgemäss dargestellt durch Erwärmen der Jodide (oder Bromide, Chloride) der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumsulphydrat, KHS. Sie besitzen jedoch schon etwas sauren Charakter und vereinigen sich mit Metalloxyden unter Wasserabspaltung zu Metallverbindungen, z. B. CH<sub>3</sub>SK, namentlich mit Quecksilberoxyd, woher sie ihren Namen (*corpora Mercurio apta*)

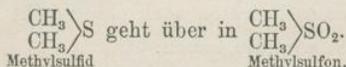
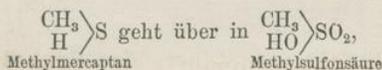
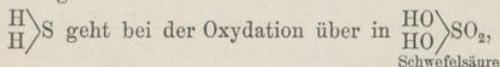
herieiten. Diese Metallverbindungen heissen Mercaptide, z. B. Kaliummethylmercaptid.

Durch Salpetersäure werden die Mercaptane in der Weise oxydirt, dass die Gruppe SH in  $\text{SO}_3\text{H}$  übergeführt wird, also  $\text{CH}_3\text{SH}$  geht über in  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  („Methylsulfonsäure“).

Schwefelmethyl  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , entsprechend dem Methyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Unangenehm riechende Flüssigkeit, bei  $37^\circ$  siedend.

Die den „Aethern“ entsprechenden „Sulfide“ werden analog den Sulhydraten dargestellt, nur muss statt des Kaliumsulhydrats Kaliumsulfid  $\text{K}_2\text{S}$  angewendet werden. Sie sind indifferente Körper und werden durch Salpetersäure so oxydirt, dass zwei Sauerstoffatome an das Schwefelatom sich anlagern. Aus  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  entsteht  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  „Methylsulfon“.

Die Oxydation der Sulhydrate und der Sulfide verstehen wir leicht, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass dieselben auch vom Schwefelwasserstoff hergeleitet werden können, indem ein H oder beide H des Schwefelwasserstoffs durch organische Radicale ersetzt sind:  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}$ ,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}$ ,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{S}$ . Nun wird aber der Schwefelwasserstoff durch starke Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt, d. h. die beiden H werden in OH übergeführt und zwei O ausserdem an das S gebunden:  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}$  geht über in  $\begin{matrix} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{matrix} \text{SO}_2$ . Wenn dagegen Wasserstoff des  $\text{H}_2\text{S}$  durch ein organisches Radical ersetzt ist, so erleidet letzteres durch die Salpetersäure keine Veränderung, es bleibt intact bei der sich vollziehenden Oxydation, wir haben somit die drei Stufenfolgen:



Methylsulfaldehyd  $\text{CH}_3\text{S}$  entsprechend dem Methylaldehyd  $\text{CH}_3\text{O}$ . Polymerisirt sich zu drei Moleculen, seine Formel ist also eigentlich  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ . Er wird durch Reduction des Schwefelkohlenstoffs erhalten.

**Schwefelkohlenstoff**, *Carboneum sulfuratum*, *Alcohol sulfuris*,  $\text{CS}_2$ , entsprechend der Kohlensäure  $\text{CO}_2$ . Er entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet wird. Farblose, stark lichtbrechende, bei  $46^\circ$  siedende Flüssigkeit

von unangenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Er besitzt das spec. Gew. 1.27, ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefelsäureanhydrid:

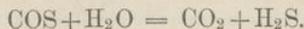


Er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, und löst seinerseits Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Fette etc.

Der Schwefelkohlenstoff findet in der Medicin und in den Gewerben Anwendung.

Durch nascirenden Wasserstoff wird er in den Methylsulfaldehyd  $\text{CH}_2\text{S}$  übergeführt:  $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ .

Zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der Kohlensäure in der Mitte steht die Verbindung  $\text{COS}$  Kohlenoxysulfid, ein farbloses Gas, welches durch Einwirkung starker concentrirter Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) auf Sulfoeyankalium entsteht, leicht brennbar ist und allmählich durch Wasser, schnell durch Basen zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird:



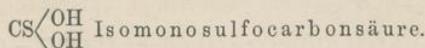
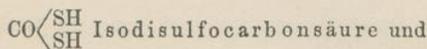
Wie von der Kohlensäure sich eine Menge von Salzen (Carbonate) und anderen Abkömmlingen herleiten, so auch von dem Schwefelkohlenstoff. Die Kohlensäure, die in freiem Zustande stets als Anhydrid auftritt, kann ihren Derivaten gegenüber betrachtet werden als  $\text{CO}(\text{OH})_2$ . Ebenso muss der Schwefelkohlenstoff in freiem Zustande als Anhydrid angesehen werden, und es leiten sich von ihm zwei Reihen von Verbindungen her, je nachdem der Grundtypus  $\text{CS} \begin{matrix} \langle \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$  oder  $\text{CS} \begin{matrix} \langle \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  ist. Eine dritte Reihe endlich, welche den Kohlensäurederivaten noch näher steht als die zweite, ist  $\text{CO} \begin{matrix} \langle \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , so dass wir also haben:

$\text{CS} \begin{matrix} \langle \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$  Trisulfocarbonsäure, Trithiokohlensäure,

$\text{CS} \begin{matrix} \langle \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  Disulfocarbonsäure, Dithiokohlensäure,

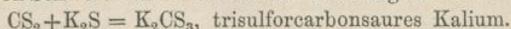
$\text{CO} \begin{matrix} \langle \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  Monosulfocarbonsäure.

Den Verbindungen der beiden letzten Säuren entsprechen noch isomere, welche sich ableiten von der:



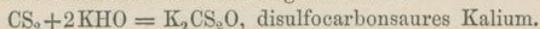
Es sind hauptsächlich die Salze und Aether dieser Säuren bekannt, z. B.  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$  Trisulfocarbonsäuremethyläther etc.

a. Das Kaliumsalz der ersten Säure stellt man dar durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kaliumsulfid:



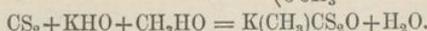
Aus diesem Salze können dann durch Einwirkung der Jodide oder Bromide der Kohlenwasserstoffe die Aether derselben leicht erhalten werden.

b. Das Kaliumsalz der zweiten Säure wird durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Kalilauge erhalten:



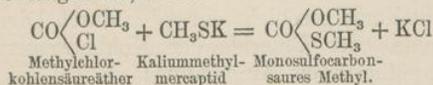
Wird statt der wässrigen Kalilauge die alkoholische Lösung des Kaliumhydrats mit Schwefelkohlenstoff vermischt, so erhält man das methyl-, äthyl-, etc. Kaliumsalz der Disulfocarbonsäure, je nachdem man Methylalkohol, Aethylalkohol etc. zur Auflösung des Kaliumhydrats benutzt hat. Bei Anwendung des Methylalkohols

z. B. erhält man die Verbindung:  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{SK} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$  nach der Gleichung:



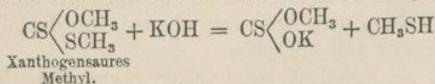
Diese Verbindungen haben den Namen Xanthogensäure-Verbindungen, und die eben erwähnte methylxanthogensaures Kalium. Aus den xanthogensauren Salzen können die Xanthogensäureäther nach den gewöhnlichen Methoden gewonnen werden. (Sie haben ihren Namen von ihrer Eigenschaft, mit Kupfersalzen einen gelben Niederschlag zu liefern, erhalten.)

c. Die Aether der dritten Säure werden durch Einwirkung der Chlorkohlensäureäther (s. S. 36) auf die Kaliumverbindung der Mercaptane dargestellt, z. B.:



d. Die Aether der vierten Säure werden durch Zersetzung der Sulfoxyansäureäther (s. später) mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

e. Die Aether der fünften Säure endlich durch Zersetzung der Xanthogensäureäther mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten:



Von den freien Säuren sind bekannt: die Sulfokohlensäure  $\text{H}_2\text{CS}_3 = \text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ , ein rothbraunes, unbeständiges Oel, und das sog. Schwefelkohlenstoffhydrat  $\text{H}_2\text{CS}_3\text{O} = \text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , ein nur in sehr niederer Temperatur bestehender fester Körper.

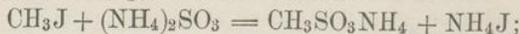
Chlorschwefelkohlenstoff (Sulfocarbonylchlorid),  $\text{CSCl}_2$ , entsprechend dem Phosgen  $\text{COCl}_2$ , wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff. Er ist eine rothe, erstickend riechende, bei 70° siedende Flüssigkeit, die am Licht allmählich sich polymerisirt und in farblose, bei 112° schmelzende Krystalle verwandelt.

Schliesslich muss noch eine Reihe schwefelhaltiger Derivate erwähnt werden, die gleiche Zusammensetzung mit den primären Aethern der schwefligen Säure besitzen und sich von diesen dadurch unterscheiden, dass in ihnen der Schwefel mit dem Kohlenstoff direct verbunden ist, während bei jenen die Bindung durch den Sauerstoff vermittelt wird. Sie heissen Sulfosäuren und bilden krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze.

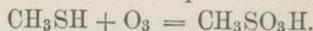
Da der schwefligen Säure die Constitution  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  zukommt, so sind natürlich zwei isomere Monomethylderivate möglich, von denen das eine  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , primäres schwefligsaures Methyl oder methylschweflige Säure, ein zusammengesetzter Aether ist, weil in ihm das Methyl durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Schwefel verbunden ist, das andere  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , die Methylsulfonsäure darstellt.

Demnach ist in ihnen das Hydroxyl der Schwefelsäure durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten.

Ihre Darstellung geschieht entweder durch Digeriren der Jodide, Bromide oder Chloride der Kohlenwasserstoffe mit neutralem schwefligsaurem Ammonium:



oder durch Oxydation der Mercaptane mittelst Salpetersäure:



Von der Methylsulfonsäure  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  sind in reinem Zustande nur die Salze bekannt, ebenso von der Methylen-disulfonsäure  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ .

Endlich sei erwähnt, dass durch Oxydation des Methyl-

sulfids mittelst starker Salpetersäure das Methylsulfon  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  erhalten werden kann, welches die Constitution

$$\begin{array}{c} \text{O} \diagup \text{S} \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{O} \diagdown \text{S} \diagup \text{CH}_3 \end{array}$$

besitzt (s. oben).

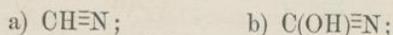
Wir werden die Eigenschaften der Sulfonsäuren bei den sog. aromatischen Körpern, wo sie von weit höherer Wichtigkeit sind, eingehender besprechen.

### Nitrogensubstitutionsproducte des Grubengases.

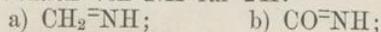
Neben den sauerstoffhaltigen Derivaten der Kohlenwasserstoffe sind die stickstoffhaltigen von hervorragendster Bedeutung, übertreffen sogar jene an Mannigfaltigkeit. Der Stickstoff als dreiwertiges Element kann drei Wasserstoffatome in einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen vertreten, er kann seinerseits mit H verbunden (als  $\text{NH}^-$ ) zwei Wasserstoffatome in einem oder in zwei Kohlenwasserstoffen ersetzen, endlich kann er mit zwei H verbunden (als  $\text{NH}_2^-$ ) ein Wasserstoffatom in einem Kohlenwasserstoffe austauschen.

Es versteht sich von selbst, dass in diesen Kohlenwasserstoffen schon andere Substitutionen z. B. von Hydroxylen, für H stattgefunden haben können. Beispiele hierfür sind:

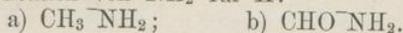
1) Substitution von N für 3 H in einem Kohlenwasserstoffe:



2) Substitution von NH für 2 H:



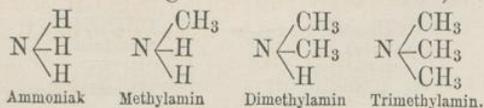
3) Substitution von  $\text{NH}_2$  für H:



Noch übersichtlicher wird diese Klasse von Körpern, wenn wir sie von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten, sie nämlich vom Ammoniak ableiten.

Im Ammoniak  $\text{NH}_3$  können die drei H nach einander ausgetauscht werden:

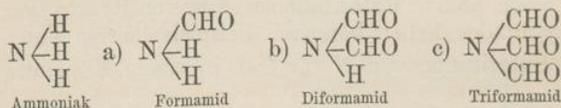
1) Durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste, z. B.



Diese Körper heissen Amine oder Aminbasen, sie gleichen vollständig dem Ammoniak selbst, besitzen basischen Charakter, vereinigen sich wie jenes direct mit Säuren, z. B.  $\text{NH}_3\text{HCl}$  (Ammoniumchlorid);  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{HCl}$  (Methylammoniumchlorid);  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$  (Dimethylammoniumchlorid);  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$  (Trimethylammoniumchlorid). Ja es kann sogar in diesen Salzen das H der Säure noch durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden und Verbindungen wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  (Tetramethylammoniumchlorid) entstehen. In den letzten Verbindungen kann für das Chlor (ebenso verhalten sich Brom und Jod) das Hydroxyl eintreten und Körper von der Formel  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  (Tetramethylammoniumhydrat) bilden.

Das in Wasser gelöste Ammoniak verlangt ja auch die Formel  $\text{NH}_4(\text{OH})$ , Ammoniumhydrat, nur kann eine solche Verbindung nicht isolirt werden, weil sie sofort wieder in Wasser und Ammoniak zerfällt  $\text{NH}_4(\text{OH}) = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Wenn dagegen die vier H des Ammoniumhydrats durch Kohlenwasserstoffreste (Methyl) ersetzt sind, dann ist die Verbindung beständiger und lässt sich isoliren.

2) Der Wasserstoff des Ammoniaks kann nach einander durch einwerthige Säurereste ersetzt werden: Die Ameisensäure  $\text{CHO}(\text{OH})$  z. B. tauscht ihr Hydroxyl gegen  $\text{NH}_2$  aus:

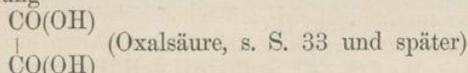


Diese Körper heissen Amide. Die beiden letzteren sind von der Ameisensäure noch nicht dargestellt worden, jedoch werden wir ihnen später bei der Essigsäure begegnen. Das erste Amid besitzt noch schwach basischen Charakter, durch den Eintritt des Säurerestes ist die säureanziehende Kraft des Ammoniaks fast neutralisirt.

Amine sind demnach substituirte Ammoniake, in welchen Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste, oder (wenn wir uns Hydroxyl durch die Amidogruppe ersetzt denken) durch Alkoholreste (Alkyle) ausgetauscht ist, Amide sind substituirte Ammoniake, in welchen Wasserstoff durch Säurereste vortreten ist:



Enthält der mit  $\text{NH}_2$  verbundene organische Rest noch ein Carboxyl,  $\text{COOH}$ , was z. B. der Fall ist, wenn in Dicarbonsäuren nur ein Carboxyl sein  $\text{OH}$  gegen  $\text{NH}_2$  austauscht, so entstehen Verbindungen von schwach saurem Charakter, der Eintritt des  $\text{NH}_2$  vermag nicht die sauren Eigenschaften der Verbindung vollständig aufzuheben. Solche Verbindungen heissen Aminsäuren. So vermag z. B. die Verbindung

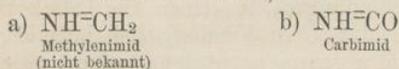


ein oder beide  $\text{OH}$  gegen  $\text{NH}_2$  auszutauschen, und es entsteht im ersten Falle eine Aminsäure:  $\begin{array}{c} \text{CO(NH}_2) \\ | \\ \text{CO(OH)} \end{array}$ , im anderen

Falle ein Amid:  $\begin{array}{c} \text{CO(NH}_2) \\ | \\ \text{CO(NH}_2) \end{array}$ . Aber schon die hypothetische

Kohlensäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  bildet solche zwei Verbindungen, von denen die eine  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$  Carbaminsäure, die andere  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  Carbamid heisst.

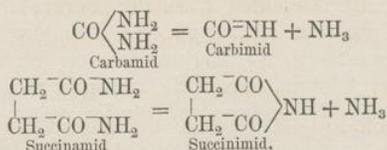
3) Zwei Wasserstoffe des Ammoniaks können durch einen zweiwerthigen Rest vertreten werden, z. B.:



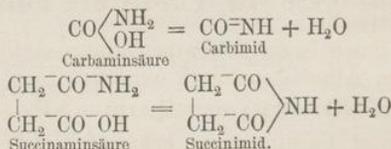
Diese Klasse von Körpern heisst Imide; von der ersteren Gattung, d. h. solchen, in denen die Gruppe  $\text{NH}$  (Imidgruppe) mit einem nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, sind sehr wenige Verbindungen bekannt, von der zweiten Gattung dagegen zahlreiche.

Die Gruppe  $\text{NH}$  verbindet alsdann meistens zwei Carboxylreste, z. B. aus der Verbindung  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$  (Bernsteinsäure) leitet sich ab  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{NH}$  (Succinimid). Die Imide können alsdann be-

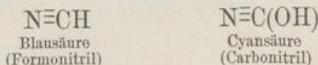
trachtet werden als aus den Amidn durch Austritt eines NH<sub>3</sub> entstanden:



Sie können aber auch aus den Aminsäuren entstanden gedacht werden durch Austritt eines H<sub>2</sub>O:



4) Endlich können alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt sein durch einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest:

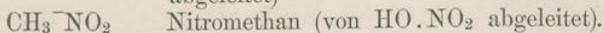
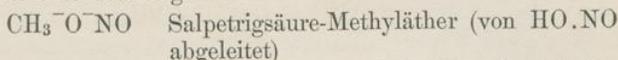


Diese Klasse von Körpern heisst Nitrile. Die sie charakterisirenden Eigenschaften werden wir später kennen lernen.

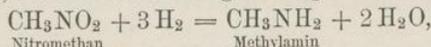
Ausser diesen stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Kohlenstoffverbindungen, in denen der Stickstoff mit dem Kohlenstoff in directer Bindung sich befindet, haben wir schon oben die zusammengesetzten Aether, welche die Salpetersäure (und natürlich auch die salpetrige Säure) mit den Alkoholresten bildet, kurz erwähnt. In ihnen ist die Bindung des Stickstoffs an Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt. Es giebt aber noch eine Klasse hierher gehörender Körper, die von der Salpetersäure sich ableitend gleiche Zusammensetzung mit den Salpetersäure-Aethern besitzen, dagegen den Stickstoff direct mit Kohlenstoff verbunden enthalten.

Wie zur Bildung der Sulfosäuren in der Schwefelsäure ein Hydroxyl durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird, so kann in der Salpetersäure das Hydroxyl ebenfalls ausgetauscht werden: z. B. (HO)NO<sub>2</sub> — CH<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub>. Diese Stoffe heissen

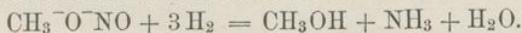
Nitroverbindungen. Ihre Isomerie mit den Salpetrigsäure-Aethern tritt aus folgenden Formeln hervor:



Alle Nitroverbindungen besitzen die charakteristische Eigenschaft, dass sie durch Reductionsmittel (z. B. nascirenden Wasserstoff) in Amidverbindungen übergeführt werden können:



während die ihnen isomeren Salpetrigsäure-Aether zu Ammoniak und dem Alkohol reducirt werden:



Ferner sind Verbindungen bekannt, welche zur salpetrigen Säure in demselben Verhältniss stehen, wie die Nitroverbindungen zur Salpetersäure, so dass sie also als Derivate der salpetrigen Säure betrachtet werden können, bei welchen das Hydroxyl des HO.NO durch ein organisches Radical ausgetauscht ist, z. B. CH<sub>3</sub>.NO. Diese Verbindungen heissen Nitrosoverbindungen. Durch Reductionsmittel werden sie ebenfalls in Amidverbindungen übergeführt: CH<sub>3</sub>.NO + 2H<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

Endlich muss noch eine Klasse von Stickstoffverbindungen hier erwähnt werden, welche den Imidoverbindungen entsprechen, jedoch statt des NH die Gruppe N(OH) enthalten. Natürlich ist das Stickstoffatom mit 2 Affinitäten an das organische Radical gebunden, z. B. CH<sub>2</sub>=N(OH). Sie heissen Oximidoverbindungen oder Oxime.

Selbstverständlich können auch an einen organischen Rest zugleich eine Amido- und eine Imidogruppe gebunden sein. Wenn beide Gruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so dass sie 3 H eines C ersetzen, wie z. B. CH  $\begin{matrix} \langle \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , so nennt man die Verbindungen Amidine.

Schliesslich sei noch eine Körperklasse erwähnt, welche sich von der unbekanntten Verbindung N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, d. h. H<sub>2</sub>N<sup>-</sup>NH<sub>2</sub> ableitet (der flüssige Phosphorwasserstoff P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>P<sup>-</sup>PH<sub>3</sub>,

entspricht übrigens dieser Verbindung), z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{HN} \cdot \text{NH}_2$ . Man nennt diese Verbindungen Hydrazine (von *Azote* = Stickstoff).

### Amine.

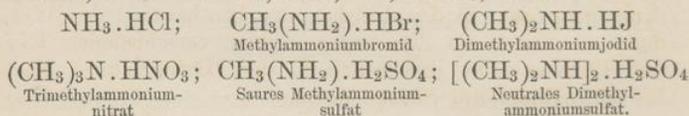
Die Aminbasen werden eingetheilt in:

- a) primäre Aminbasen, wenn ein Wasserstoff des Ammoniaks durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist;
- b) secundäre Aminbasen, wenn zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste vertreten ist;
- c) tertiäre Aminbasen, wenn alle drei H des  $\text{NH}_3$  durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht sind.

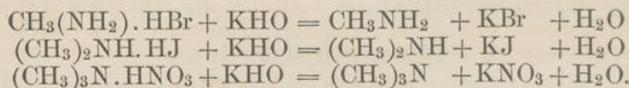
Die primären Aminbasen gleichen vollständig dem Ammoniak, besitzen fast denselben Geruch, sind starke Basen, und ihr salzsaures Salz bildet mit Platinchlorid ein in Wasser schwerlösliches Doppelsalz, z. B.  $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Die secundären Aminbasen sind dem Ammoniak noch nahe verwandt, sie sind weniger flüchtig als die primären, sind ebenfalls starke Basen, doch ist ihr Platinchloriddoppelsalz nicht so schwer löslich.

Die tertiären Aminbasen weichen noch mehr in ihren chemischen Eigenschaften vom Ammoniak ab, ihr Platinchloriddoppelsalz ist leicht löslich, ihr Siedepunkt liegt noch höher als der der secundären Amine. Aber alle drei Klassen von Aminen vereinigen sich mit Säuren direct wie das Ammoniak, z. B. mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

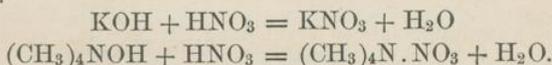


u. s. f. Aus diesen Salzen wird durch Kalilauge das betreffende Amin in Freiheit gesetzt:



Ist dagegen auch das vierte vertretbare Wasserstoffatom in den Ammoniaksalzen durch Kohlenwasserstoffreste vertreten,

so erhält man die substituirtten Ammoniumverbindungen, z. B.  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  Tetramethylammoniumbromid. Aus dieser salzartigen Verbindung lässt sich nicht mehr durch Kalilauge die Base in Freiheit setzen. Jedoch erhält man beim Behandeln derselben mit Silberoxyd eine Base  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , Tetramethylammoniumhydrat, welche die Eigenschaften des Ammoniaks nicht mehr zeigt, sondern ihrem ganzen Verhalten nach dem Kaliumhydrat an die Seite gesetzt werden muss. Sie besitzt in hohem Grade basische Eigenschaften und bildet mit Säuren durch Austausch Salze:



Wir gehen nun zur Einzelbeschreibung der Amine über.

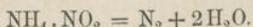
Methylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$  oder  $\text{CH}_5\text{N}$ . Das Methylamin ist ein Gas, welches sich einige Grade unter  $0^\circ$  zu einer Flüssigkeit condensirt. Es hat einen stark ammoniakalischen Geruch, bläut rothes Lakmuspapier, ist in Wasser sehr löslich, bildet mit Chlorwasserstoffsäure weisse Nebel, verbindet sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen und giebt ein gelbes schwer lösliches Platindoppelsalz  $(\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Es ist entzündlich und brennt mit gelber Flamme.

Dimethylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ . Farblose, bei  $8^\circ$  siedende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

Trimethylamin  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ . Kommt in der Natur vielfach vor (in vielen Pflanzen wie im *Chenopodium vulvaria*, in den Blüthen des Birnbaums, dem Weissdorns etc. und als Zersetzungsproduct verschiedener Thier- und Pflanzenstoffe, namentlich in der Häringslake). Siedet bei  $9^\circ$ . Bildet mit Säuren Salze.

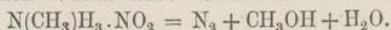
Die Salze dieser Aminbasen sind fast sämmtlich in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der salpetrigsauren Salze. Bekanntlich wird das salpetrigsaure Ammonium schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt zu Stickstoff und Wasser:



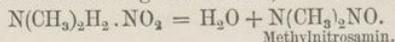
Analog verhält sich das salpetrigsaure Salz der primären Aminbasen, deren wässrige Lösungen ebenfalls beim Kochen zersetzt

werden, nur dass nicht zwei Mol. Wasser, sondern ein Mol. Alkohol und ein Mol. Wasser neben Stickstoff entstehen:



Um eine solche Zersetzung herbeizuführen, genügt es, die Lösung irgend eines Salzes der Aminbase mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium zu kochen.

Anders verhalten sich die secundären Aminbasen. Kocht man die wässrige Lösung eines Salzes derselben mit Kaliumnitritlösung, so entsteht neben Wasser eine eigenthümliche Verbindung, eine sog. Nitrosoverbindung der Base, ein Nitrosamin:



Die Constitution dieser Verbindung ist:  $N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \\ \diagdown N=O \end{matrix}$ .

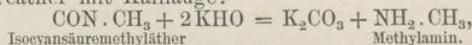
Die salpetrigsauren Salze der tertiären Aminbasen werden nur schwierig zersetzt und geben schliesslich dieselben Nitrosoverbindungen wie die der secundären Aminbasen.

Bei der Reduction der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Hydrazinverbindungen, z. B.:  $(CH_3)_2N \cdot NO + 4H = H_2O + (CH_3)_2N \cdot NH_2$ , Dimethylhydrazin.

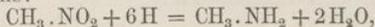
Tetramethylammoniumjodid  $(CH_3)_4NJ$ . Weisse in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle. Mit feuchtem Silberoxyd digerirt entsteht daraus Tetramethylammoniumhydrat  $(CH_3)_4NOH$ . Weisse zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften, welche gut krystallisierende Salze bildet.

#### Bildungsweisen der Amine.

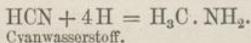
Die primären Amine entstehen 1) durch Kochen der Isocyanensäureäther mit Kalilauge:



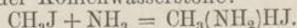
2) durch Reduction der Nitroverbindungen mittelst nascirenden Wasserstoffs:



3) durch Reduction der Cyanverbindungen mit nascirendem Wasserstoff, z. B.:

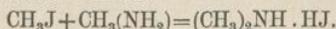


Sie entstehen ferner 4) in der Form ihrer Halogensalze durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe:

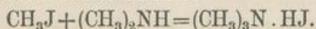


Die secundären Amine entstehen durch Einwirkung der

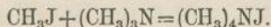
Jodide (natürlich auch Chloride und Bromide) der Kohlenwasserstoffe auf die primären Amine:



Die tertiären Amine entstehen durch Einwirkung der Jodide etc. auf die secundären Amine:



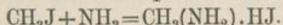
Endlich entstehen die Halogensalze der substituirten Ammoniumbasen durch weitere Einwirkung der Jodide etc. auf die tertiären Amine:



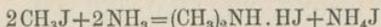
Auf diesem Wege ist es also möglich, von dem primären Amin ausgehend bis zum völlig substituirten Ammonium hinaufzusteigen.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe entstehen nicht allein die primären Amine, sondern es erstreckt sich die Reaction bis zu den vierfach substituirten Ammoniumverbindungen. Diese Thatsache findet ihre Erklärung darin, dass gleichzeitig verschiedene Reactionen neben einander verlaufen:

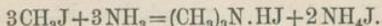
Dass 1) ein Molecül Chlorid, Bromid oder Jodid (wir wählen wieder das Jodid) mit einem Molecül Ammoniak in Wechselwirkung tritt: dann entsteht das Salz der primären Aminbase:



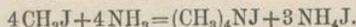
Dass 2) zwei Molecüle Jodid mit zwei Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten: dann entsteht neben Ammoniumsalz das secundäre Aminsatz:



Dass 3) drei Molecüle Jodid mit drei Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten; dann entsteht neben Ammoniumsalz das tertiäre Aminsatz:



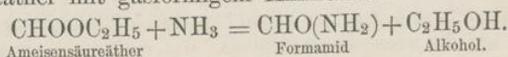
Das 4) vier Molecüle Jodid mit vier Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten; dann entsteht neben Ammoniumsalz das vierfach substituirte Ammoniumsalz:



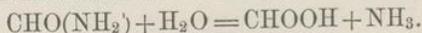
### Amide und Aminsäuren.

Wenn das Hydroxyl einer einbasischen organischen Säure durch die Gruppe  $\text{NH}_2$ , die Amidogruppe, ersetzt ist, dann entsteht ein Amid.

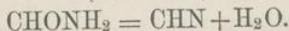
Die Ameisensäure, CHOOH, liefert das Formamid CHO(NH<sub>2</sub>). Dasselbe bildet sich beim Erwärmen von Ameisensäureäther mit gasförmigem Ammoniak:



Es ist eine farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 194° siedende Flüssigkeit, welche sowohl durch Säuren wie durch Basen in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird:

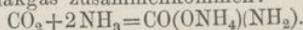


Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert es unter Wasserabspaltung das Nitril (Blausäure):

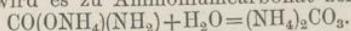


Die hypothetische Kohlensäure ist zweibasisch  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , sie liefert demnach eine Aminsäure und ein Amid.

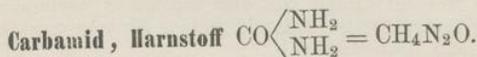
Carbaminsäure  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ . Die Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in den Verbindungen, in welchen das H des Hydroxyls gegen Metalle oder Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht ist, also in der Form von Salzen und Aethern. Das Ammoniumsalz entsteht, wenn trockene Kohlensäure und trockenes Ammoniakgas zusammenkommen:



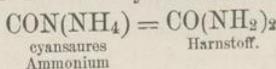
Durch Wasser wird es zu Ammoniumcarbonat zersetzt:



Die Aether der Carbaminsäure heissen Urethane, z. B. Methylurethan  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ , welches durch Einleiten von Chloreyan in Methylalkohol zu erhalten ist.



Der Harnstoff kommt im Harn aller Säugethiere, besonders dem der Fleischfresser vor, findet sich jedoch ausserdem im Blut, in der Leber, der Galle, der Lymphe, und bei pathologischen Zuständen in allen thierischen Flüssigkeiten. Er entsteht aus Phosgen und Ammoniak  $\text{COCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{HCl}$  und aus cyansaurem Ammonium:



In letzterem Falle findet also nur eine Umlagerung der Atome statt. Ferner entsteht er aus Harnsäure, Kreatin und Urethan.

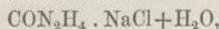
Er wird gewöhnlich entweder aus Menschenharn dargestellt, der zum dünnen Syrup verdampft und dann mit Salpetersäure versetzt wird, wodurch eine ziemlich schwer lösliche Verbindung des Harnstoffs mit der Salpetersäure als Niederschlag entsteht, oder aus Kaliumcyanat, durch Kochen desselben mit Ammoniumsulfat. In letzterem Falle entsteht zuerst Kaliumsulfat und Ammoniumcyanat, das sich zu Harnstoff umlagert.

Der Harnstoff krystallisirt in vierseitigen, rhombischen, gestreiften Prismen, die bei  $120^{\circ}$  schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist geruchlos und von bitterem und kühlendem, dem Salpeter ähnlichem Geschmack. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem gleichen Gewicht Wassers unter bedeutender Temperaturemniedrigung auf, dagegen bei  $100^{\circ}$  in allen Verhältnissen, ist auch in Alkohol leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether.

Seine Lösung reagirt nicht auf Lakmus, er verbindet sich jedoch sowohl mit Säuren als mit Basen, als auch mit Salzen:

mit HCl :  $\text{CON}_2\text{H}_4$ , HCl chlorwasserstoffsäure Verbindung,  
mit  $\text{HNO}_3$  :  $\text{CON}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  salpetersäure Verbindung des  
Harnstoffs, schwer löslich in Wasser und in Salpetersäure, daher geeignet zur Abscheidung des  
Harnstoffs aus seinen Lösungen,

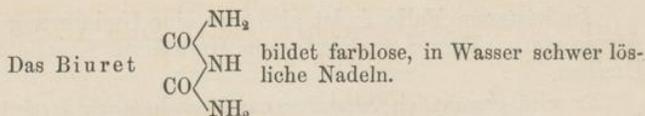
mit  $\text{HgO}$  :  $\text{CON}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HgO}$ ,  
mit Natriumsalzen, z. B. mit NaCl:



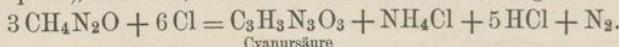
ferner mit vielen anderen Salzen, von denen die Verbindungen mit Quecksilberchlorid und Quecksilbernitrat hervorgehoben werden müssen.

Zersetzungen des Harnstoffs. Der Harnstoff erleidet zweierlei Arten von Zersetzungen. Entweder wird aus einem oder aus zwei Moleculen  $\text{NH}_3$  abgespalten ( $\text{CON}_2\text{H}_4 - \text{NH}_3 = \text{CON}$ ,  $2 \text{CON}_2\text{H}_4 - \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_5$ ) oder es treten die Elemente von einem Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zum Harnstoffmolecul hinzu und veranlassen eine Spaltung desselben zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  ( $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3$ ).

1) Beim Erhitzen auf  $150^{\circ}$ — $170^{\circ}$  zersetzt sich der Harnstoff unter Ammoniakentwicklung zu Biuret  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ :  
 $2 \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2 + \text{NH}_3$ .

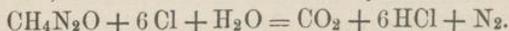


2) Durch Chlor wird der Harnstoff in Cyanursäure (s. später), Salmiak, Salzsäure und Stickstoff zerlegt:



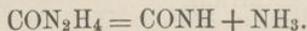
Hierbei findet zunächst die Spaltung von  $3 \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  in  $3 \text{CHNO}$  ( $= \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ ) und  $3 \text{NH}_3$  statt. Letztere werden aber durch das Chlor weiter zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $5 \text{HCl}$  und  $2 \text{N}$  zerlegt.

Bei Gegenwart von Wasser wird er jedoch durch Chlor zu Kohlensäure, Salsäure und Stickstoff oxydirt:

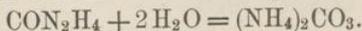


Hierbei findet die zweite Art von Zersetzung des Harnstoffs unter gleichzeitiger Zerstörung des Ammoniaks zu  $\text{HCl}$  und  $\text{N}$  statt.

3) Der Harnstoff zerfällt beim Erwärmen mit Silbernitratlösung, oder beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid, oder beim Erhitzen für sich in Ammoniak und Cyansäure:

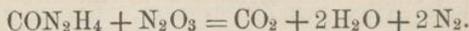


4) Beim Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck, ferner beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird der Harnstoff in kohlen-saures Ammonium übergeführt:



Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff schnell und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn faulende Stoffe, wie z. B. Harn, zugegen sind.

5) Durch Salpetersäure-Anhydrid zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Stickstoff:

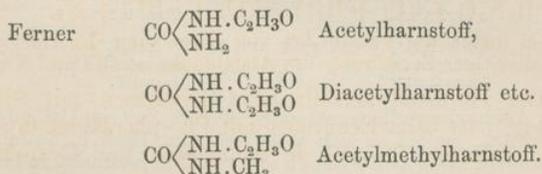
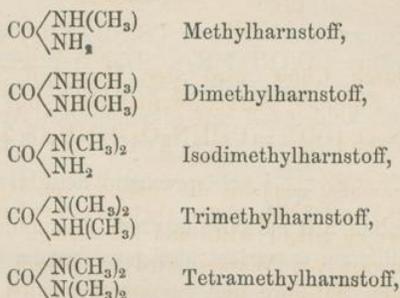


Auch hierbei erfolgt die Zersetzung zunächst in  $\text{CO}_2$  und  $2 \text{NH}_3$ , und letzteres wird durch  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Stickstoff und Wasser zerlegt.

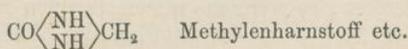
Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs geschieht mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Mercurinitrat).

Es entsteht eine weisse, unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 2 \text{HgO} + \text{HNO}_3$ .

Im Harnstoff können die Wasserstoffatome wiederum durch einwerthige Atomgruppen, sowohl durch Alkohol wie durch Säureradiale vertreten werden; z. B.:



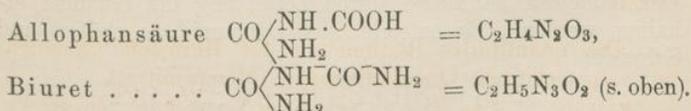
Es können demnach die 4H des Harnstoffs zum Theil durch Alkoholreste, zum Theil durch Säurereste ersetzt sein. Endlich können aber auch 2H des Harnstoffs durch ein zweiwerthiges Radical ausgetauscht sein, z. B.:



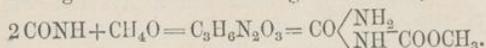
Die substituirten Harnstoffe können dargestellt werden:

- 1) Durch Erhitzen von Harnstoff mit Aminbasen, mit Säurechloriden und Säureanhydriden;
- 2) Durch Kochen von cyansaurem Kalium mit den schwefelsauren Salzen der Aminbasen.
- 3) Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aminbasen.

Vom Harnstoff leiten sich ferner folgende Verbindungen ab:



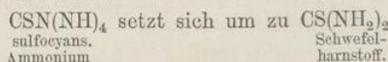
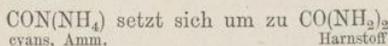
Die Aether der Allophansäure entstehen, wenn Cyan- säuregas in einen Alkohol geleitet wird, z. B.:



Sulfocarbaminsäure  $\text{CS}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  entsprechend der Carbaminsäure  $\text{CO}(\text{OH})(\text{NH}_2)$ . Die freie Säure ist sehr un- beständig. Das Ammoniak Salz wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisches Ammoniak.

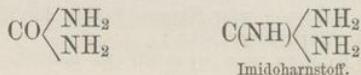
Sulfocarbamid, geschwefelter Harnstoff, Thio- harnstoff,  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , entsprechend dem Harnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ . Wird erhalten aus sulfocyanurem Ammonium.

Seine Bildung entspricht also ganz der des Harnstoffs aus cy- ansaurem Ammonium:



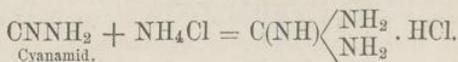
Trockenes Ammoniumsulfocyanat wird längere Zeit im Oelbade auf ca. 140° erhitzt, wobei es sich stets nur zum Theil in Sulfoharn- stoff umwandelt. Der Schwefelharnstoff krystallisirt in langen farblosen, bei 149° schmelzenden Nadeln oder Prismen. Er ver- bindet sich wie Harnstoff mit Säuren.

Wie wir den Sulfoharnstoff vom Harnstoff selbst dadurch ableiten, dass wir uns den Sauerstoff desselben durch Schwefel ersetzt denken, so können wir noch einen zu dieser Gruppe gehörenden Stoff vom Harnstoff in der Weise herleiten, dass wir den Sauerstoff durch den zweiwerthigen Ammoniakrest, die Imidgruppe  $\text{NH}$ , ausgetauscht uns vorstellen:



**Guanidin**, Imidoharnstoff,  $\text{C}(\text{NH}) \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{CN}_3\text{H}_5$ .

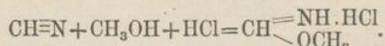
Das Guanidin ist zuerst durch Zersetzung des Guanins er- halten worden. Es entsteht aus Cyanamid (s. später) und Salmiak:





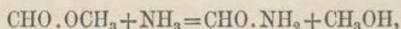
zersetzt, indem sich Ammoniumsalz und der Ameisensäureäther bildet, z. B.  $\text{CH}(\text{NH})\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHO}\cdot\text{OCH}_3 + \text{NH}_3\cdot\text{HCl}$ .

Die Salze der Imidoameisensäureäther oder Formimidoäther entstehen leicht durch Einwirkung wasserfreier Säuren auf ein Gemisch eines Alkohols mit dem Nitril der Ameisensäure, indem eine Vereinigung der drei Verbindungen statthat:

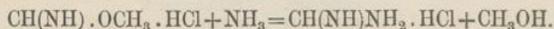


Aus den Salzen können dann die freien Imidoäther durch Kali- oder Natronlauge gewonnen werden.

Lässt man den salzsauren Formimidomethyläther mit Ammoniak (in alkoholischer Lösung) zusammenstehen, so erleidet derselbe die gleiche Veränderung, wie der Ameisensäureäther. Wie wir S. 50 gesehen haben, verwandelt sich der letztere durch Ammoniak in Formamid:



ebenso verwandelt sich der salzsaure Formimidoäther in salzsaures Formimidoamid, salzsaures Formamidin:



Das salzsaure Formamidin ist ein in Alkohol sehr leicht lösliches, an der Luft schnell zerfließliches Salz. Das freie Formamidin ist nicht darstellbar, weil es sich sofort unter Ammoniakabspaltung zersetzt.

Das Imid, welches von der Kohlensäure  $\text{COO}$  sich ableitet, das Carbimid  $\text{CONH}$ , werden wir später S. 65 kennen lernen.

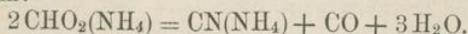
### Nitrile.

Wichtiger als die vom Grubengas sich herleitenden Imide ist das Nitril,  $\text{CH}=\text{N}$  nebst seinen Derivaten. In demselben ist der Wasserstoff leicht durch Metalle austauschbar, es besitzt also das Nitril saure Eigenschaften. Da man es zuerst aus dem »Berliner Blau« dargestellt hat, hat man ihm den Namen Blausäure gegeben, wie man  $\text{HCl}$ , welches aus dem Kochsalz dargestellt wird, als »Salzsäure« bezeichnet hat. Man hat aber noch weiter das  $\text{CHN}$  oder  $\text{HCN}$  dem  $\text{HCl}$  an die Seite gestellt, weil das  $\text{H}$  nicht nur durch Metalle, sondern auch durch Radicale leicht ersetzbar ist, hat der Atomgruppe  $\text{CN}$  den von *κυάνεος* (blau) hergeleiteten Namen Cyan gegeben, schreibt sie häufig  $\text{Cy}$  und bezeichnet

die Verbindungen, welche die Gruppe CN enthalten, als Cyanverbindungen, und die Säure HCN selbst als Cyanwasserstoffsäure.

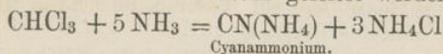
**Cyanwasserstoffsäure, Blausäure** (*Acidum hydrocyanatum*), CNH oder CyH. Die Blausäure in freiem Zustande kommt in der Natur nicht vor. Sie ist das Zersetzungsproduct einiger hoch constituirter Verbindungen, welche in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen und Pfirsichen, den Blüten und Blättern der Amygdaleen etc. vorkommen.

Die Kaliumverbindung CNK bildet sich aus den drei Elementen, wenn dieselben in sehr hoher Temperatur zusammentreffen; die Ammoniumverbindung, wenn Ammoniak über glühende Kohlen geleitet wird. Die Blausäure kann also aus unorganischen Stoffen gebildet werden. Ihre Ammoniumverbindung entsteht ferner beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium:

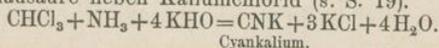


Ferner bildet sich Cyannatrium, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe mit Natrium erhitzt werden. (Qualitative Reaction auf Stickstoff).

Endlich entsteht die Ammoniumverbindung der Blausäure, wenn Chloroformdampf und Ammoniakgas gemeinschaftlich durch ein auf 300° erhitztes Rohr geleitet werden:



Wird jedoch zu einer Mischung von Chloroform und alkoholischem Ammoniak Kaliumhydrat gesetzt, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaction die Kaliumverbindung der Blausäure neben Kaliumchlorid (s. S. 19).



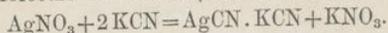
Die Blausäure wird dargestellt aus dem gelben Blutlaugensalz (einer complicirten Cyanverbindung von der Formel  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) und verdünnter Schwefelsäure. 10 Theile Blutlaugensalz werden mit 7 Th. Schwefelsäure und 15–20 Th. Wasser der Destillation unterworfen. Man erhält eine mit Wasser verdünnte Blausäure, die durch Chlorcalcium vom Wasser befreit werden kann.

Die Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 27° siedet, bei –15° erstarrt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist und angezündet mit blauer Flamme brennt.

Sie ist äusserst giftig. In verdünntem Zustand verursacht ihr Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert, unangenehmes Kratzen im Schlunde und Schwindel. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren nach kurzer Zeit, besser hält sich ihre Lösung in Wasser und namentlich dann, wenn ein Tropfen Schwefelsäure oder ein Stückchen Phosphor zur Lösung hinzugesetzt wird. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffgas verbindet sie sich zu weissen, festen Verbindungen.

Man prüft eine Substanz auf Blausäure (qualitativ), indem man sie mit Natronlauge versetzt, dann Eisensulfatlösung hinzufügt und etwas erwärmt. Alsdann setzt man noch einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und säuert mit Salzsäure an. War Blausäure vorhanden, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Berliner Blau (s. später).

Den Gehalt einer verdünnten Blausäure (die officinelle soll ca. 2 Proc. enthalten) an wasserfreier Säure bestimmt man entweder dadurch, dass man überschüssige Silbernitratlösung hinzusetzt und den entstandenen weissen Niederschlag (Cyansilber) nach dem Auswaschen und Trocknen wägt, oder indem man die Säure mit Kalilauge versetzt und von einer Silbernitratlösung, deren Gehalt an Silbersalz genau bekannt ist, so lange hinzufügt, bis ein Tropfen derselben einen bleibenden, d. h. nach dem Umschütteln nicht wieder verschwindenden Niederschlag hervorruft. In diesem Falle bildet sich nämlich zuerst ein leicht lösliches Doppelsalz, Cyansilber-Cyankalium  $\text{AgCy} + \text{KCy}$ , welches durch Silbernitrat zersetzt das unlösliche Cyansilber liefert. Man setzt demnach von der Silbernitratlösung so lange hinzu, bis diese Zersetzung eben beginnt. Folglich zeigt jedes Molecül verbrauchten Silbersalzes ( $\text{AgNO}_3 = 170$ ) zwei Molecüle Blausäure ( $2\text{HCN} = 2 \times 27 = 54$ ) an:

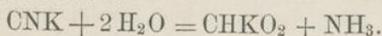


Obwohl die Blausäure Lakmuspapier kaum röthet, ist sie doch eine ausgesprochene Säure, ihr Wasserstoff tauscht sich leicht gegen Metalle aus. Die wichtigsten Salze sind:

**Kaliumcyanid, Cyankalium, KCN oder KCy**, welches man durch Schmelzen von entwässertem gelbem Blutlaugensalz unter Luftabschluss mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat darstellt.

Ein solches Cyankalium ist nicht rein, enthält kohlenstoffsaures und cyansaures Kalium, ist jedoch für die meisten Zwecke verwendbar. Reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in alkoholische Kalilösung, wobei sich das in Alkohol schwer lösliche Cyankalium ausscheidet.

Das Cyankalium krystallisirt in Würfeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Seine Lösung zersetzt sich schnell, es entsteht ameisensaures Kalium und Ammoniak und eine braune amorphe Masse:



Die in der Luft enthaltene Kohlensäure macht aus dem Cyankalium die Blausäure frei, daher riecht das Cyankalium stets nach Blausäure. In trockenem Zustande ist es gegen Hitze, wenn der Sauerstoff der Luft nicht hinzutreten kann, sehr beständig, kann geschmolzen, sogar bei Luftabschluss verflüchtigt werden; bei Gegenwart von Luft aber, schneller durch Metalloxyde, wird es beim Erhitzen in cyansaures Kalium umgewandelt ( $\text{CNK} + \text{O} = \text{CNOK}$ ), mit Schwefel oder Schwefelmetallen erhitzt, giebt es Sulfoeyankalium:  $\text{CNK} + \text{S} = \text{CNSK}$ . Durch sein Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, ist es ein starkes Reductionsmittel. (Es findet in den Gewerben vielfach Anwendung.)

Cyanammonium  $\text{CN}(\text{NH}_2)$  wird aus dem Cyankalium mittelst Chlorammonium dargestellt. Es sublimirt bei  $36^\circ$  und ist äusserst giftig.

Cyanquecksilber  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  wird durch Auflösen von gefälltem Quecksilberoxyd in warmer verdünnter Blausäure erhalten und krystallisirt in farblosen Prismen, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind und beim Erhitzen in Quecksilber und in Cyan (und Paracyan) zerfallen.

Cyansilber  $\text{CNAg}$ . Durch Fällen von Cyankalium mittelst Silbernitrat darstellbar, ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, löst sich aber in überschüssigem Cyankalium und bildet damit eine schön krystallisirende Doppelverbindung  $\text{CNAgCNK}$  \*). Man benutzt dieses Doppelsalz zur galvanischen Versilberung, wie das Cyandoppelsalz des Goldes zur Vergoldung, das des Nickels zur Vernickelung. (Vergl. auch oben „Bestimmung der Blausäure“.)

Kocht man eine Lösung von Kaliumcyanid mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. mit Eisensulfatlösung, so entsteht eine eigenthümliche Verbindung von Eisencyanür und Kaliumcyanid  $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4 \text{KCN}$ . Diese Verbindung ist

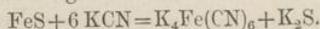
\*) Die sogenannten Schwermetalle bilden in gleicher Weise unlösliche Cyanide, aber lösliche Doppelcyanide. Nur das Cyanquecksilber ist löslich.

kein Doppelsalz der beiden Cyanide, sie wird durch Angriffsmittel nicht in der Weise zerlegt, dass das Eisencyanür sich vom Kaliumcyanid trennt, sondern alle sechs Cyangruppen sind innig unter einander und mit dem Eisen verbunden und bilden einen Atomcomplex, welcher noch 4 freie Affinitäten besitzt, die in unserem Falle durch 4K gesättigt sind. Das Kalium dieser Verbindung kann leicht gegen andere Metalle ausgetauscht werden, es kann auch durch Wasserstoff ersetzt werden, wodurch eine durch alle ihre Eigenschaften als Säure sich charakterisirende Verbindung resultirt.

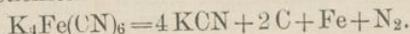
Die vierwerthige Gruppe  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{IV}}$  hat man Ferrocyan genannt und sie der Abkürzung wegen wohl auch Cfy geschrieben.

**Ferrocyanium**, gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, *Kalium ferrocyanatum flavum*,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  oder  $\text{K}_4\text{Cfy}$ , bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Cyanverbindungen. Seine Entstehung aus dem Cyankalium ist oben angegeben.

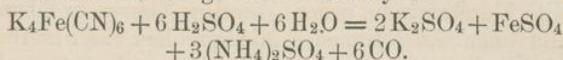
Man bereitet es im Grossen, indem man rohes Kaliumcarbonat (Pottasche) mit thierischen Abfällen (Horn, Leder, Blut etc.) und Eisenabfällen in eisernen Gefässen zusammenschmelzt, die erkaltete Schmelze auslaugt und die Lauge krystallisiren lässt. Durch das Schmelzen der genannten Stoffe wird vorerst durch den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der thierischen Abfälle Cyankalium und durch den Schwefelgehalt derselben Schwefeleisen gebildet und diese durch das Auflösen in Wasser in gelbes Blutlaugensalz und Schwefelkalium umgewandelt:



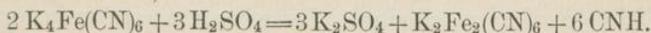
Das Ferrocyanium krystallisirt in gelben quadratischen Prismen mit 3 Molecülen Wasser:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , ist luftbeständig, in 4 Theilen Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Es ist nicht giftig. Es verliert bei 100° langsam seinen Wassergehalt und wird weiss, gewinnt aber darauf, an der Luft liegend, nach und nach sein Krystallwasser und seine Farbe wieder. Bei einer der Rothgluth nahen Temperatur schmilzt es und zersetzt sich in Cyankalium, Kohle, Eisen und Stickstoff:



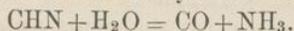
Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd:



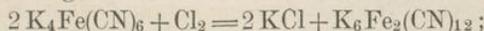
Mit verdünnter Schwefelsäure dagegen erhitzt, liefert es Blausäure (neben einer unlöslichen Verbindung, Ferrocyaneisenkalium):



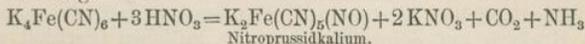
Im ersteren Falle wird die sich bildende Blausäure im Entstehungsmoment in Kohlenoxyd und Ammoniak zerlegt:



Durch oxydirende Mittel (Chlor in wässriger Lösung) werden zwei Moleculen Ferrocyankalium zwei Atome Kalium entzogen und Ferricyankalium oder rothes Blutlaugensalz gebildet.



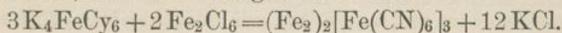
durch Salpetersäure wird das gelbe Blutlaugensalz in Nitroprussidkalium übergeführt:



Durch verdünnte Säuren wird in dem Ferrocyankalium dem Kalium Wasserstoff substituirt und so

Ferrocyanwasserstoffsäure  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gebildet. Sie ist eine starke Säure, in welcher die vier vertretbaren Wasserstoffatome sowohl durch ein und dasselbe Metall, als auch durch verschiedene Metalle ersetzt werden können. Sie bläut sich rasch an der Luft durch Bildung von Berliner Blau (s. unten).

Ferrocyaneisen  $(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  Ferrieisencyanür, erhalten aus irgend einem löslichen Ferrocyansalze und Eisenchlorid, **Berliner Blau** genannt:



Das Berliner Blau ist eine dunkelblaue in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Verbindung, die zur Erkennung des Blutlaugensalzes benutzt wird. Da aber alle Cyanverbindungen leicht in Blutlaugensalz übergeführt werden können (durch Kochen mit Kaliumhydrat und Eisensulfat<sup>1</sup>), so wird die Erzeugung des Berliner Blau als Erkennungsmittel des Cyans in seinen Verbindungen überhaupt benutzt.

Mit Eisenoxydulsalzen geben lösliche Ferrocyanverbindungen

einen weissen Niederschlag, der an der Luft (durch Oxydation) sich rasch bläut.

Mit Kupfersalzen geben dieselben einen rothbraunen, ebenfalls charakteristischen Niederschlag: Ferrocyan-  
kupfer  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

**Ferricyankalium**, rothes Blutlaugensalz,  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ . Durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des gelben Blutlaugensalzes zu erhalten. Tiefrothe, krystallisirende Verbindung, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Eisenoxydulsalzen einen dem Berliner Blau sehr ähnlichen tiefblauen Niederschlag.

Eisenoxydsalze geben keine Fällung, werden aber braun gefärbt.

Durch Säuren entsteht aus dem Ferricyankalium die Ferricyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ . Bräunliche, zerfliessliche Nadeln, die sich an der Luft sehr schnell bläuen.

Nitroprussidverbindungen werden, wie oben erwähnt, aus den Ferrocyanverbindungen durch Salpetersäure erhalten. Am wichtigsten ist das Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2\text{FeCy}_5(\text{NO})$ , welches in schönen rubinrothen, rhombischen Krystallen krystallisirt. Alle löslichen Nitroprussidverbindungen sind ein empfindliches Reagens auf Schwefel in seinen löslichen Verbindungen. Auch die verdünntesten Lösungen der Metallsulfide werden durch Nitroprussidnatrium purpurroth gefärbt. Die Farbe verschwindet aber schnell.

Entsprechend den Blutlaugensalzen giebt es eine Reihe von Verbindungen, in welchen das Eisen durch Mangan, Chrom und Kobalt ersetzt ist.

So sind bekannt Manganocyankalium  $\text{K}_4\text{MnCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , tiefblaue quadratische Tafeln und Manganicyankalium  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{Cy}_{12}$ , tiefrothe rhombische Prismen, beide Salze ziemlich leicht zersetzbar. Ferner Chromicyankalium  $\text{K}_6\text{Cr}_2\text{Cy}_{12}$ , hellgelbe Prismen, ebenfalls leicht zersetzbar. Am beständigsten sind noch die Cobalticyanverbindungen, von denen wir das Cobalticyankalium  $\text{K}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ , gelbe Prismen, und die Cobalticyanwasserstoffsäure  $\text{H}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ , weisse faserige Krystalle, hervorheben.

In der Cyanwasserstoffsäure CNH kann das H nicht nur durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch die Halogene: Chlor, Brom, Jod.

Chlorcyan, CNCl. Es giebt zwei Modificationen des Chlorecyans, eine flüssige und eine feste. Sie unterscheiden sich von einander durch die Grösse ihres Molecüls, die flüs-

sige besitzt das Molecül  $CNCl$ , die feste ein dreimal so grosses:  $C_3N_3Cl_3$ .

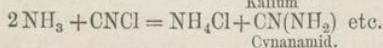
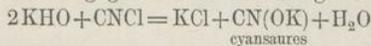
Einfach Chloreyan,  $CNCl$ , wird erhalten, wenn man Chlor auf Cyanquecksilber in der Kälte ( $-7^\circ$ ) einwirken lässt. Farblose bei  $+15^\circ$  siedende Flüssigkeit. In reinem Zustande aufbewahrt, hält es sich lange unverändert, in unreinem Zustande geht es bald in festes Chloreyan über.

Dreifach Chloreyan,  $C_3N_3Cl_3$ . Aus dem vorigen oder durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure in directem Sonnenlichte zu erhalten. Es krystallisirt in bei  $145^\circ$  schmelzenden, bei  $190^\circ$  siedenden Nadeln oder Blättchen und ist sehr giftig.

Cyanquecksilber mit Brom behandelt giebt Bromcyan,  $CNBr$ ; bei  $150^\circ$  siedender, in langen Nadeln krystallisirender Körper.

Durch Jod entsteht aus Cyanquecksilber Jodecyan,  $CNJ$ , feine weisse Nadeln, die bei  $45^\circ$  sublimiren, einen durchdringenden Geruch besitzen und giftig sind.

Das Chlor, das Brom und das Jod in diesen Cyanverbindungen tauschen sich sehr leicht gegen andere einwerthige Atomgruppen aus:



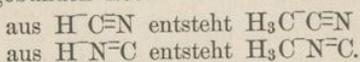
Das H der Blausäure kann aber auch durch Alkoholreste vertreten werden, so dass Cyanäther entstehen. Allein ein Unterschied in der Bindung der Atome der Blausäure untereinander, welcher in den bis jetzt betrachteten Verbindungen des Cyans noch nicht hervorgetreten ist, muss hier erörtert werden.

Wenn wir nämlich, wie es oben bei den Imiden geschehen ist, zur Erleichterung des Verständnisses die Stickstoffverbindungen mit den Sauerstoffverbindungen vergleichen, so können wir nach den bisherigen Erörterungen die Blausäure als Ameisensäure betrachten, in welcher das OOH durch N ausgetauscht ist:  $CH \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$  ist Ameisensäure,  $CH \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown \end{matrix}$  ist Blausäure.

Allein wir können uns eine mit der Blausäure gleich zusammengesetzte Verbindung denken, welche durch Austausch des O im Kohlenoxyd durch NH entstanden wäre, aus  $C^{\equiv}O$  wird  $C^{\equiv}NH$ , also das dem Kohlenoxyde entsprechende Imid.

Ob die Blausäure selbst thatsächlich das Nitril der Ameisensäure  $H^{\cdot}C \equiv N$ , oder das Imid des Kohlenoxyds  $C^{\equiv}N^{\cdot}H$

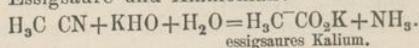
ist, wissen wir nicht, wahrscheinlich ist es, dass sie bei der leichten Beweglichkeit der drei sie zusammensetzenden Atome sowohl als Nitril wie als Imid reagirt. Sobald wir jedoch das H der Blausäure durch organische Radicale ersetzen, können wir je zwei isomere Verbindungen erhalten, bei welchen in der einen der Kohlenstoff des Radicals an den Kohlenstoff, in der anderen an den Stickstoff der Cyangruppe gebunden ist:



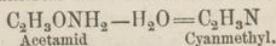
Man bezeichnet die erste Klasse von Verbindungen als Nitrile oder Cyanide, z. B.  $\text{H}_3\text{C}^-\text{C}\equiv\text{N}$  als Acetonitril (Nitril der Essigsäure) oder Methylcyanid, die zweite Klasse als Carbylamine oder Isocyanide, z. B.  $\text{H}_3\text{C}^-\text{N}\equiv\text{C}$  Methylcarbylamin oder Methylisocyanid.

Cyanmethyl  $\text{H}_3\text{C}^-\text{C}\equiv\text{N} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . (Der Kohlenstoff des  $\text{CH}_3$  ist mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden.) Es wird durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium, oder durch Digestion von Methyljodid mit Cyankalium dargestellt:  $\text{CH}_3\text{J} + \text{KCN} = \text{CH}_3\text{CN} + \text{KJ}$ .

Es ist eine bei 82° siedende, ätherisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in Essigsäure und Ammoniak:



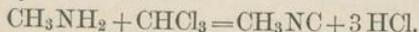
Es wird auch durch Destillation von Acetamid (siehe unter Essigsäure) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten. Phosphorsäureanhydrid entzieht nämlich dem Acetamid ein Molecül Wasser:



Es wird deshalb auch Acetonitril genannt. Durch die Einwirkung von Natrium entsteht aus ihm das polymere Cyanur-methyl, Kyanmethin,  $(\text{CH}_3\text{CN})_3$ , welches ein bei 180° schmelzender basischer Körper ist.

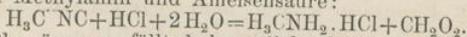
Isomeres Cyanmethyl, Methylcarbylamin  $\text{H}_3\text{C}^-\text{N}\equiv\text{C}$ . (Der Kohlenstoff des CH ist mit dem Stickstoff des Cyans verbunden.) Es wird durch Digestion von Jodmethyl (1 Mol.) mit Cyansilber (2 Mol.) dargestellt. Zuerst bildet sich eine Doppelverbindung von Cyanmethyl-Cyansilber, welche durch Cyankalium zerlegt wird; ebenso entsteht es, aber gemengt mit dem vorhergehenden, bei der Destillation

von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium, endlich durch Digestion von Chloroform mit Methylamin unter Zusatz von Kaliumhydrat:

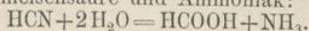


Es ist dies dieselbe Reaction, wie die, nach welcher aus Chloroform und Ammoniak Blausäure entsteht (s. S. 57). Nimmt man statt des Ammoniaks methylyirtes Ammoniak (Methylamin), so erhält man statt der Blausäure die methylyirte Blausäure (Isocyanmethyl).

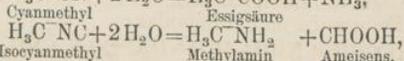
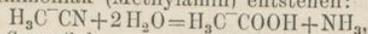
Das Isocyanmethyl ist eine bei 59° siedende, höchst unangenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Durch Alkalien wird es kaum angegriffen. Durch Säuren zerfällt es sofort in Methylamin und Ameisensäure:



Die Blausäure zerfällt bekanntlich durch Aufnahme zweier Mol. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak:



Dieselbe Zersetzung erleiden die beiden Cyanmethyle (methylyirte Blausäure), das eine durch die Einwirkung von Alkalien, das andere durch die der Säuren, nur dass in dem einen Falle, bei dem Cyanmethyl, methylyirte Ameisensäure (Essigsäure) und Ammoniak, im anderen Falle, beim Isocyanmethyl, Ameisensäure und methylyirtes Ammoniak (Methylamin) entstehen:



weil beim Cyanmethyl das Methyl mit dem Kohlenstoff, beim Isocyanmethyl das Methyl mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist und verbunden bleibt.

Alle Cyanide werden durch Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt, und zwar die eigentlichen Cyanide in die Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt und Ammoniak, die Isocyanide in Aminbasen und Ameisensäure.

### Cyansäureverbindungen.

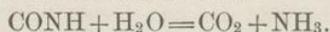
Es giebt eine grosse Zahl von Verbindungen, welche von den Cyanverbindungen sich durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterscheiden, z. B. KCN, KCNO;  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CNO}$ . Man bezeichnet dieselben mit dem gemeinschaftlichen Namen Cyansäureverbindungen. Aber wenn wir die beiden oben S. 63 erwähnten Verbindungen

HCN und deren Derivate mit noch einem Atom Sauerstoff vereinigt uns denken, so erhalten wir wiederum zwei Verbindungsreihen. Aus dem Nitril der Ameisensäure  $\text{H}\text{C}\equiv\text{N}$  würde durch die erfolgende Oxydation  $\text{HO}\text{C}\equiv\text{N}$  entstehen, d. h. der Wasserstoff in Hydroxyl umgewandelt werden, gerade so wie bei der Oxydation der Ameisensäure ( $\text{H}\cdot\text{COOH}$ ) zu Kohlensäure ( $\text{HO}\cdot\text{COOH}$ ). Die von der Säure  $\text{HO}\text{C}\equiv\text{N}$  durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metalle oder Radicale sich herleitenden Verbindungen müssen naturgemäss als die wahren Cyansäureverbindungen aufgefasst werden.

Dagegen müsste aus dem Imid des Kohlenoxyds  $\text{C}\equiv\text{N}\text{H}$  durch Hinzutreten von Sauerstoff das Imid der Kohlenensäure  $\text{O}\text{C}\equiv\text{N}\text{H}$  entstehen, gerade so wie das Kohlenoxyd selbst zu Kohlensäure sich oxydirt (aus  $\text{C}\equiv\text{O}$  entsteht  $\text{O}\text{C}\equiv\text{O} = \text{CO}_2$ ). Die von der Säure  $\text{O}\text{C}\equiv\text{N}\text{H}$  sich herleitenden Verbindungen werden als Isocyansäureverbindungen bezeichnet.

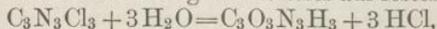
Jedoch kennen wir auch hier wieder nur eine Cyansäure, ebenso nur eine Reihe von cyansauren Salzen, dagegen die beiden Reihen von Cyansäureäthern. Die eigentlichen Cyansäureäther sind sehr unbeständige Körper, während die Isocyansäureäther beständiger und auch schon seit längerer Zeit als die anderen bekannt sind.

Cyansäure,  $\text{CONH}$ . Ein unter 0° sich verdichtendes Gas von stechendem Geruch, das mit Wasser sich schnell zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt:

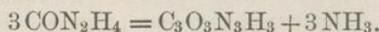


Sie verwandelt sich sehr leicht in eine polymere, feste porcellanartige Masse: Cyamelid. Man stellt sie dar durch Erhitzen der

Cyanursäure  $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3$ , welche ein dreimal so grosses Moleculargewicht besitzt, als die Cyansäure. Die Cyanursäure erhält man durch Einwirkung von Wasser auf festes Chloreycan:



ferner durch Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Harnstoffs auf 150°:

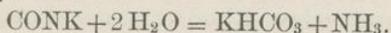


Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

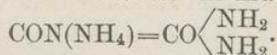
Die Cyansäure ist eine einbasische, die Cyanursäure

eine dreibasische Säure, welche mit den Metallhydraten drei Reihen von Salzen bildet.

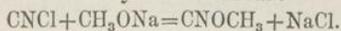
Cyansaures Kalium, Kaliumcyanat,  $\text{CONK}$ . Wird durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  erhalten, krystallisirt in dicken kurzen Nadeln oder Blättchen und wird durch Wasser leicht in Kaliumcarbonat und Ammoniak zersetzt:



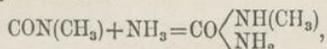
Cyansaures Ammonium,  $\text{CON}(\text{NH}_4)$ , durch Zusammenleiten von Cyansäuregas und Ammoniakgas erhalten, setzt sich beim Kochen mit Wasser in Harnstoff um:



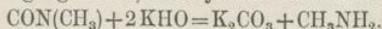
Cyansäuremethyläther,  $\text{CNO}(\text{CH}_3)$ , durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chloreyan darstellbar:



Isocyansäure-Methyläther,  $\text{CON}(\text{CH}_3)$ , entsteht neben Cyanursäuremethyläther durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit cyansaurem Kalium und ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizendem Geruch. Mit Ammoniak liefert er Methylharnstoff:



mit Kalilauge gekocht, Methylamin und Kaliumcarbonat:



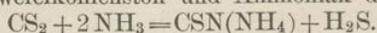
Cyanursäuremethyläther,  $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ , polymer mit Isocyansäuremethyläther. Weisse krystallisirende Verbindung, bei  $175^\circ$  schmelzend, bei  $295^\circ$  siedend. Liefert beim Kochen mit Kali ebenfalls Methylamin.

Entsprechend den zwei Reihen Cyansäureverbindungen giebt es zwei Reihen von Verbindungen, in welchen der Sauerstoff jener durch Schwefel vertreten ist, die Sulfoeyan- und Isosulfoeyansäureverbindungen. Aber auch unter den Sulfoeyanverbindungen ist nur eine Säure und nur eine Reihe von Salzen bekannt.

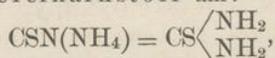
Sulfoeyansäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure,  $\text{CSNH}$ , ölige, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sehr leicht in Blausäure und Persulfoeyansäure  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3$  zerfällt.

**Sulfocyanalkium**, Rhodankalkium, CSNK, wird durch Zusammenschmelzen von Cyankalkium mit Schwefel erhalten. Es krystallisirt in dem Salpeter ähnlichen Säulen, ist zerfliesslich und in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung sehr leicht löslich. Mit Eisenchloridlösung selbst in verdünntester Lösung zusammengebracht, färbt es sich roth.

**Sulfocyanammonium**, Rhodanammonium, CSN(NH<sub>4</sub>), wird aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak dargestellt:



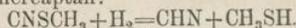
Farblose, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Im Oelbad auf 140° erhitzt, setzt es sich zum Theil in Schwefelharnstoff um:



beim Erhitzen auf 180° dagegen in sulfocyansaures Guanidin (s. S. 55).

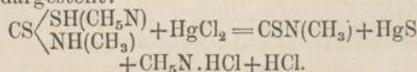
Von den Aethern der Sulfocyansäure heissen diejenigen, welche den Cyansäureäthern entsprechen, Sulfocyansäureäther, die den Isocyansäureäthern entsprechenden heissen Senföle.

Sulfocyansäure-Methyläther, CN(SCH<sub>3</sub>), aus methylschwefelsaurem Kalium oder Methyljodid und Sulfocyanalkium darstellbar. Farblose, lauchartig riechende, bei 133° siedende Flüssigkeit. Wasserstoff im Status nascens verwandelt ihn in Blausäure und Methylmercaptan:



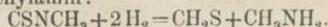
Beim Erhitzen auf 180° geht er zum Theil in den polymeren Sulfocyanursäure-Methyläther (CN.SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> über, welcher bei 188° schmelzende Krystalle bildet, während ein anderer Theil in das isomere Methylenföhl sich umwandelt.

Methylenföhl, CS(NCH<sub>3</sub>). Aus dem Methylaminsalz der Methylsulfocarbaminsäure (erhalten durch Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff und Methylamin  $\text{CS} \begin{array}{l} \langle \text{SH}(\text{CH}_5\text{N}) \\ \text{NH}(\text{CH}_3) \end{array}$ ) und Quecksilberchlorid dargestellt:



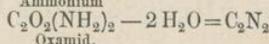
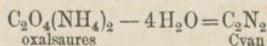
Weisse, stechend nach Meerrettig riechende, bei 34° schmelzende und bei 119° siedende Krystallmasse.

Wasserstoff im Status nascens verwandelt es in Methylsulfaldehyd und Methylamin:

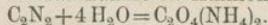


In der Blausäure kann das H auch noch durch das einwerthige CN vertreten sein, und man erhält alsdann das

Cyan CN·CN oder  $C_2N_2$ . Es wird durch Erhitzen von Quecksilbercyanid oder Silbercyanid dargestellt, findet sich in den Hochofengasen und wird beim Erhitzen von oxalsaurem Ammonium oder Oxamid mit Phosphorsäureanhydrid gebildet:



Umgekehrt verwandelt sich das Cyangas in wässriger Lösung allmählich unter Wasseraufnahme in Ammoniumoxalat:

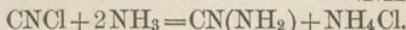
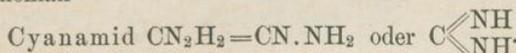


Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich bei  $-25^\circ$  zu einer Flüssigkeit condensirt. Es ist entzündlich und brennt mit rother Flamme.

In wässriger Lösung zersetzt es sich schnell, indem eine braune, amorphe Masse sich ausscheidet, die Azulmsäure  $C_4N_4H_4O_2 = 2C_2N_2 + 2H_2O$ . Nebenher entstehen kohlen-saures, cyan-saures und oxalsaures Ammonium.

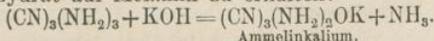
Beim Erhitzen des Quecksilbercyanids bleibt ein brauner, amorpher Körper zurück, dessen Zusammensetzung gleich der des Cyans ist, dessen Moleculargröße aber unbekannt ist, er heisst Paracyan. In der Rothgluth geht er in Cyan über.

Aus Chlorcyan entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak



Es ist ein krystallisirender, bei  $40^\circ$  schmelzender Körper, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. In mit Ammoniak versetzter wässriger Lösung verwandelt es sich allmählich in Dicyandiamid  $(CN)_2(NH_2)_2$ , welches in rhombischen, bei  $205^\circ$  schmelzenden Tafeln krystallisirt und durch Säuren in das basische Dicyandiamidin  $C_4N_4H_6O$  übergeführt wird. Auf  $150^\circ$  erhitzt, geht jedoch das Cyanamid in das trimoleculare Cyanuramid  $C_3N_3(NH_2)_3$  oder Melamin, welches in Octaëdern krystallisirt, über.

Zwischen dem Melamin  $(CN)_3(NH_2)_3$  und der Cyanursäure  $(CN)_3(OH)_3$  steht das Ammelin  $(CN)_3(NH_2)_2OH$ , durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Melamin zu erhalten:



Ammelinkalium.

Von den Nitroverbindungen des Grubengases erwähnen wir:

Nitromethan,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Es entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodmethyl und ist eine bei  $101^\circ$  siedende Flüssigkeit. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Methylamin über. Mit Natriumhydrat liefert es Natriumnitromethan  $\text{CH}_2\text{NaNO}_2$ , eine weisse feste Substanz, die durch Brom in Bromnitromethan  $\text{CH}_2\text{BrNO}_2$ , durch salpetrige Säure in Methylnitrosäure  $\text{CH}(\text{NO}_2)\text{N.OH}$  übergeführt wird.

Wird Methylalkohol mit einem Gemenge von Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure destillirt, so entsteht Chlorpikrin oder Nitrochloroform  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ , eine farblose, bei  $112^\circ$  siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren Dampf zu Thränen reizt. Durch nascirenden Wasserstoff wird es ebenfalls in Methylamin übergeführt.

Nitroform  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Trinitrocyanmethyl. Es krystallisirt in würfelförmigen, unangenehm riechenden und bitter schmeckenden Krystallen, die bei  $15^\circ$  schmelzen und bei raschem Erhitzen heftig explodiren. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus ihm

Nitrokohlenstoff,  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ , eine bei  $13^\circ$  erstarrende, bei  $126^\circ$  siedende, nicht explodirende und nicht entzündliche Flüssigkeit.

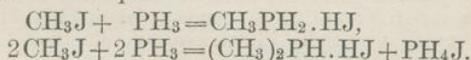
In freiem Zustande nicht existirend, aber wegen der technischen Anwendung einiger seiner Salze bemerkenswerth ist das Nitrocyanmethyl oder die Knallsäure  $\text{CN.CH}_2\text{NO}_2$ , deren Quecksilbersalz  $\text{CN.CHgNO}_2$  entsteht, wenn zu in Salpetersäure gelöstem Quecksilber Alkohol gesetzt wird, und sich in prismatischen durch Stoss heftig explodirenden Krystallen ausscheidet. (Anwendung zu Zündhütchen.) In ähnlicher Weise kann man auch Knallsilber erhalten. Beim Kochen des Knallquecksilbers mit Chlorkalium oder Chlorammonium entstehen die Salze der Fulminursäure  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ , einer der Cyanursäure isomeren Säure.

Ausser dem Nitrocyanmethyl sind noch das Dinitrocyanmethyl  $\text{CN.CH}(\text{NO}_2)_2$  und das Trinitrocyanmethyl  $\text{CN.C}(\text{NO}_2)_3$  bekannt.

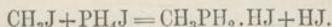
### Phosphorhaltige Derivate.

Analog den Aminen (s. S. 46 u. f.) sind Verbindungen bekannt, welche statt des dreierwerthigen Stickstoffs das dreierwerthige Phosphoratom enthalten, Phosphine genannt. Sie haben nicht mehr den ausgesprochen basischen Charakter,

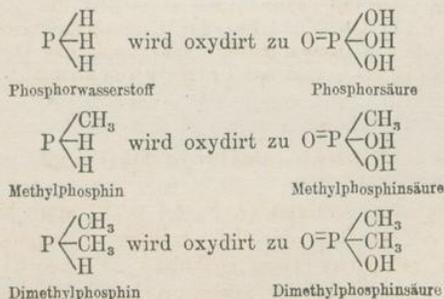
wie die Amine, d. h. sie verbinden sich nicht mehr so leicht mit Säuren zu Salzen. Hat ja der Phosphorwasserstoff selbst, von welchem sie sich ebenso ableiten, wie die Amine vom Ammoniak, nicht mehr das Bestreben, Salze zu bilden, und das allein leicht darstellbare Salz Phosphoniumjodid  $\text{PH}_4\text{J}$  wird durch Wasser energisch zersetzt in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Dagegen zeigen sie das Bestreben sich zu oxydiren, wobei natürlich der Phosphor aus dem dreiwertigen Zustand in den fünfwerthigen übergeht. Die Phosphine entstehen in ähnlicher Reaction wie die Amine. Phosphorwasserstoff wirkt auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe und erzeugt die Phosphine:

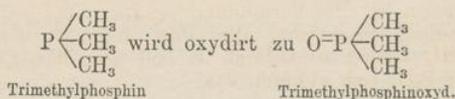


Auch Phosphoniumjodid wirkt auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe nach derselben Richtung unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure:



Wie oben erwähnt, zeigen die Phosphine in hohem Maasse das Bestreben sich zu oxydiren, wobei eigenthümliche Derivate der Phosphorsäure entstehen, welche Phosphinsäuren genannt werden. Die Oxydation der Phosphine wird leicht verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass der Phosphorwasserstoff selbst leicht zu Phosphorsäure oxydirt werden kann. Dabei lagert sich ein O mit beiden Affinitäten an das P an (der Phosphor geht aus dem dreiwertigen Zustand in den fünfwerthigen über), und die drei H gehen in OH über. Bei der Oxydation der Phosphine findet derselbe Vorgang statt, nur dass die durch Kohlenwasserstoffreste ersetzten H des substituirten  $\text{PH}_3$  keiner Oxydation unterliegen, dass nur die noch unvertretenen H in OH verwandelt werden:





Die Oxydation der Phosphine erfolgt demnach ganz in demselben Sinne wie die der Sulphydrate und Sulfide (vergl. S. 37)

Die Phosphorsäure ist bekanntlich eine dreibasische Säure, die Methylphosphinsäure ist eine zweibasische, die Dimethylphosphinsäure eine einbasische Säure, das Trimethylphosphinoxyd ist keine Säure mehr, weil es kein Hydroxyl enthält.

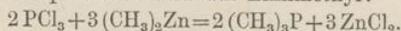
Die Oxydation geschieht mittelst rauchender Salpetersäure.

Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die an der Luft sich leicht oxydiren und dabei, namentlich beim Erwärmen, von selbst entzünden. Ihre Darstellung sowohl wie ihre Destillation muss daher stets bei Luftausschluss geschehen.

Methylphosphin,  $\text{CH}_3\text{PH}_2$ . Ein bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, höchst unangenehm riechendes Gas, an Phosphorwasserstoff erinnernd. Leitet man es in concentrirte Jodwasserstoffsäure, so erhält man das in weissen Rhomboëdern krystallisirende Methylphosphoniumjodid  $\text{CH}_3(\text{PH}_2)\text{HJ}$ , welches durch Wasser in seine Componenten wieder zersetzt wird. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die zweibasische Methylphosphinsäure  $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$  übergeführt.

Dimethylphosphin,  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ , eine bei 25° siedende, farblose, übelriechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft freiwillig entzündet. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die einbasische Dimethylphosphinsäure verwandelt.

Trimethylphosphin,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ . Wird erhalten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Zinkmethyl:



Farblose, stark lichtbrechende, bei 40° siedende Flüssigkeit. Verbindet sich leicht mit Sauerstoff zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ , mit Chlor zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PCl}_2$ , mit Brom zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PBr}_2$ , mit Schwefel zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PS}$ , mit Selen etc.

Das Trimethylphosphin vereinigt sich mit Jodmethyl zu

Tetramethylphosphoniumjodid,  $(\text{CH}_3)_4\text{PJ}$ , welches durch Silberoxyd wieder verwandelt wird in

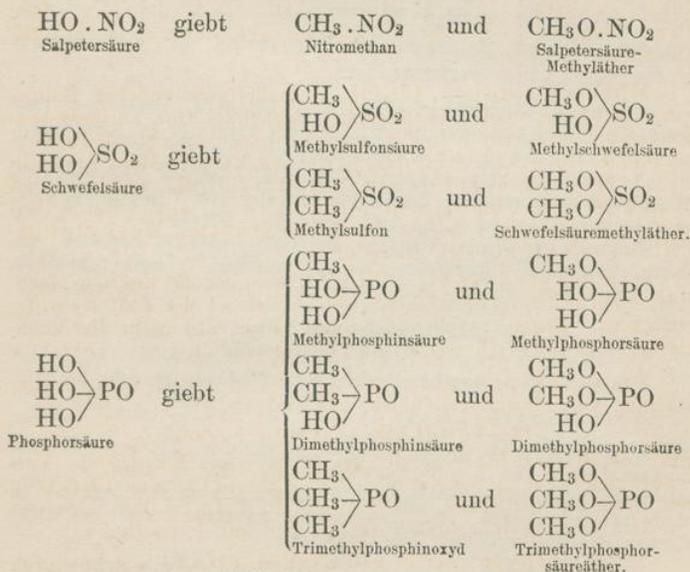
Tetramethylphosphoniumhydrat,  $(\text{CH}_3)_4\text{POH}$ .

Eine Vergleichung mit den Aminen lässt die Analogie beider Reihen von Verbindungen klar hervortreten.

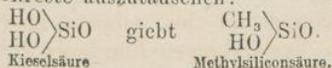
Ausserdem ist eine Verbindung bekannt, welcher keine Stickstoffverbindung entspricht, die aber dem Methylhydrazin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-\text{NH}_2$  analog constituirt ist und vom flüssigen Phosphorwasserstoff  $\text{P}_2\text{H}_4$  sich ableitet, das

Phosphordimethyl,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$  oder  $\text{CH}_3 \rangle \text{P} \langle \text{P} \langle \text{CH}_3$ , eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei  $25^\circ$  siedet.

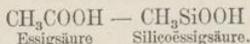
Die Phosphinsäuren leiten sich von der Phosphorsäure in derselben Weise her, wie die Nitroverbindungen von der Salpetersäure und die Sulfonsäuren von der Schwefelsäure. In allen diesen Verbindungen sind die Hydroxyle der Säuren durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht, während in den zusammengesetzten Aethern nur der Wasserstoff der Säuren ersetzt ist:



Die Kieselsäure  $\text{HO} \rangle \text{SiO}$  vermag ebenfalls Hydroxyl gegen Kohlenwasserstoffreste auszutauschen:



Diese letztere, CH<sub>3</sub>SiOOH, ist jedoch wegen der Vierwerthigkeit des Siliciums mit der Essigsäure, CH<sub>3</sub>COOH, verglichen worden, in welcher ein Atom Kohlenstoff durch ein Siliciumatom ausgetauscht gedacht wird, und hat daher den Namen Silicoëssigsäure erhalten:



Gleichwohl gewährt ihre Einreihung unter die oben erwähnten Verbindungen mehr Uebersicht.

### Arsenhaltige Derivate.

Von dem gleichfalls drei- und fünfwerthigen Arsen ist das Methylarsin und Dimethylarsin noch nicht bekannt, weil die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Jodmethyl noch nicht untersucht worden ist. Dagegen sind solche Verbindungen bekannt, in denen der Wasserstoff des Arsenwasserstoffs durch Chlor vertreten ist:

Arsenmonomethyldichlorid CH<sub>3</sub>AsCl<sub>2</sub>, eine bei 133° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Cl<sub>2</sub> vereinigt zu Arsenmonomethyltetrachlorid CH<sub>3</sub>AsCl<sub>4</sub>;

Arsendimethylchlorid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl, bei ca. 100° siedende Flüssigkeit, aus welcher durch Einwirkung von Chlor Arsendimethyltrichlorid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl<sub>3</sub> entsteht. Ferner

Trimethylarsin (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As, bei 120° siedende, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, welche wie das Trimethylphosphin sich mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc. vereinigt. Endlich

Tetramethylarsoniumjodid, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>AsJ, und

Tetramethylarsoniumhydrat, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>AsOH.

Die wichtigste Arsenverbindung des Methyls ist das

Arsendimethyl, Kakodyl,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As}^- \text{As} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  oder (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As<sub>2</sub>.

Es wird dargestellt durch Destillation gleicher Theile trockenen Kaliumacetats und Arsensäureanhydrids. Es ist eine bei 170° siedende, höchst übel riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet. Bei langsamem Sauerstoffzutritt entsteht daraus Kakodyloxyd und Kakodylsäure.

Kakodyloxyd, Alkarsin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As}^- \text{O}^- \text{As} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  oder (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As<sub>2</sub>O.

Das Hauptproduct der trockenen Destillation von Kaliumacetat mit Arsensäureanhydrid. Widerlich riechendes, bei 150° siedendes Oel, das an der Luft nicht raucht, sich aber langsam oxydirt zu

Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{AsO}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  oder

$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ . Sie krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Prismen, die geruchlos sind und bei  $200^\circ$  schmelzen. Die Kakodylsäure bildet krystallisirende Salze. Sie entspricht der Dimethylphosphinsäure.

Die der Methylphosphinsäure entsprechende Methylarsinsäure,  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ , ist ebenfalls bekannt und durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Arsenmethyldichlorid,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ , erhalten worden.

Alle hier erwähnten Arsenverbindungen werden aus dem Kakodyl dargestellt.

### Antimonhaltige Derivate.

Die Verbindungen des Methyls mit dem drei- und fünfwerthigen Antimon haben noch mehr ihren basischen Charakter eingebüsst.

Man kennt das

Trimethylstibin,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ . Erhalten durch Einwirkung von Antimonkalium,  $\text{K}_3\text{Sb}$ , auf Jodmethyl. Farblose bei  $86^\circ$  siedende Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit Methyljodid zu

Tetramethylstiboniumjodid,  $(\text{CH}_3)_4\text{SbJ}$ , harte Krystallmasse, welche mit feuchtem Silberoxyd

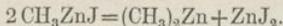
Tetramethylstiboniumhydrat,  $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$ , liefert. Weisse, zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften. Ferner ist bekannt

Trimethylstibinjodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{SbJ}_2$ , durch Digestion von Jodmethyl mit Antimon dargestellt. Schön krystallisirende Verbindung.

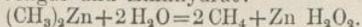
In gleicher Weise erhält man aus Jodmethyl und Wismuthkalium das Trimethylbismuthin,  $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ , eine noch nicht näher untersuchte Verbindung. Ferner ist die Methylverbindung des Bors bekannt, das Bormethyl,  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ , ein farbloses Gas von scharfem, eigenthümlichem Geruch.

### Verbindungen des Methyls mit Metallen.

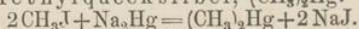
1) Digerirt man Jodmethyl mit fein gekörntem Zink, so erhält man eine krystallisirte Verbindung, das Methylzinkjodid,  $\text{CH}_3\text{ZnJ}$ , das bei der Destillation zerfällt in Zinkjodid und Zinkmethyl,  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ .



Das Zinkmethyl ist eine farblose, unangenehm riechende, bei  $46^\circ$  siedende Flüssigkeit, die an der Luft sich entzündet und mit grünlich blauer Flamme brennt. Durch Wasser wird es sofort zersetzt zu Grubengas und Zinkhydrat:



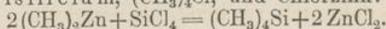
2) Durch Einwirkung von Methyljodid auf Quecksilber erhält man das krystallisirende Methylquecksilberjodid, CH<sub>3</sub>HgJ, dagegen durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumamalgam das Methylquecksilber, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg.



Eine farblose, in Wasser unlösliche, leicht entzündliche, bei 95° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe sehr giftig sind.

3) Jodmethyl und Magnesiumfeile geben das Magnesiummethyl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mg, eine stark riechende, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

4) Zinkmethyl und Siliciumchlorid SiCl<sub>4</sub> setzen sich um zu Tetramethylsilicium, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si, und Chlorzink:



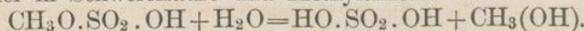
Farblose, leicht entzündliche, bei 30° siedende Flüssigkeit.

5) Methyljodid und Zinnatrium geben Zinntetramethyl, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn, bei 78° siedende ätherartig riechende Flüssigkeit.

6) Bleichlorid und Zinkmethyl geben Bleitetramethyl, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb. Aus dieser Verbindung ist die Vierwerthigkeit des Bleis hergeleitet worden.

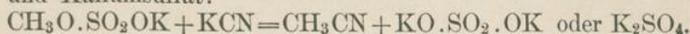
Schliesslich wollen wir noch einige zusammengesetzte Aether des Methyls kurz behandeln.

Wir haben schon die Darstellungsmethode der Methylschwefelsäure und des Schwefelsäuremethyläthers vorübergehend erwähnt. Die Methylschwefelsäure CH<sub>3</sub>.O.SO<sub>2</sub>.OH entsteht also durch vorsichtiges Vermischen von Methylalkohol und Schwefelsäure. Um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, versetzt man das Gemisch, nachdem man es mit Wasser verdünnt hat, mit Bariumcarbonat, wodurch Bariumsulfat sich bildet und sofort ausscheidet, und zugleich die Methylschwefelsäure in das leicht lösliche Bariumsalz verwandelt wird. Man filtrirt und erhält durch Abdampfen das methylschwefelsaure Barium. Aus diesem wird durch Schwefelsäure die reine Methylschwefelsäure erhalten. Sie ist in freiem Zustande wenig gekannt, bildet lange zerfliessliche Nadeln und geht in wässriger Lösung beim Erwärmen wieder in Schwefelsäure und Methylalkohol über:



Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Metallen leicht lösliche und gut krystallisirende Salze. Ihr Kalium- oder Bariumsalz wird sehr häufig statt des Chlorids, Bromids

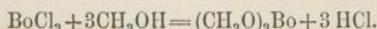
oder Jodids des Methyls angewendet, um anderweitige Derivate des Methyls darzustellen, weil der Rest  $\text{SO}_4\text{H}$  leicht austauschbar ist. So entsteht z. B. durch Destillation des methylschwefelsauren Kaliums mit Cyankalium Cyanmethyl und Kaliumsulfat:



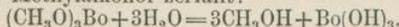
Schwefelsäure-Methyläther,  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{SO}_2$ , entsteht durch Destillation eines Gemisches von 1 Theil Holzgeist mit 8 Theilen Schwefelsäure und ist eine farblose, bei  $188^\circ$  siedende, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit.

Salpetersäure-Methyläther,  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ , entsteht durch Destillation von Salpeter und Holzgeist mit Schwefelsäure. Er ist eine bei  $66^\circ$  siedende, ätherartig riechende, in höherer Temperatur ( $150^\circ$ ) explodirende Flüssigkeit.

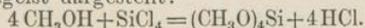
Borsäure-Methyläther,  $\text{Bo}(\text{OCH}_3)_3$ , entsteht durch die Einwirkung von Borchlorid,  $\text{BoCl}_3$ , auf Holzgeist:



Farblose, bei  $72^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Borsäure und Methylalkohol zerfällt:



Kieselsäure-Methyläther,  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ , aus Siliciumchlorid  $\text{SiCl}_4$ , und Holzgeist dargestellt:



Er ist eine farblose, ätherartig riechende, bei  $124^\circ$  siedende Flüssigkeit, die mit Wasser erst nach längerer Zeit in Kieselsäure und Holzgeist zerfällt.

Die drei Aether der Phosphorsäure mit Methyl,  $\text{CH}_3\text{O}.\text{PO}(\text{OH})_2$ , Methylphosphorsäure (eine zweibasische Säure);  $(\text{CH}_3\text{O})_2.\text{PO}.\text{OH}$ , Dimethylphosphorsäure (eine einbasische Säure) und  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ , Trimethylphosphorsäureäther (neutral) werden durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid  $\text{POCl}_3$  auf Methylalkohol gewonnen.

Wir haben bisher alle diejenigen Verbindungen abgehandelt, welche entweder nur ein Kohlenstoffatom enthalten, oder in denen doch die verschiedenen Kohlenstoffatome nicht unter einander verbunden sind, wie z. B. in dem Methyläther  $\text{H}_3\text{C}^+\text{O}^-\text{CH}_3$ , oder Trimethylamin  $\text{H}_3\text{C}^+\text{N}^-\text{CH}_3$ . Nur



zwei Verbindungen haben wir hier schon besprochen, in denen Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist, das Cyan CN und das eigentliche Cyanmethyl CH<sub>3</sub> oder Acetonitril,



um sie nicht aus dem Zusammenhange zu reißen. Jetzt gelangen wir zu der grossen Anzahl von Verbindungen, welche mehrere an einander haftende Kohlenstoffatome enthalten.

Im Grubengas können wir ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzen, CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, so dass wir das Dimethyl erhalten, aus welchem wir dann die Derivate in derselben Weise herzuleiten im Stande sind, wie die Methylverbindungen aus dem Grubengas.

C<sub>2</sub> Gruppe.  
**Aethylverbindungen.**

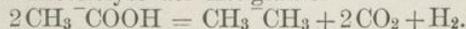
**Kohlenwasserstoffe.**

1) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch einfache Bindung an einander:

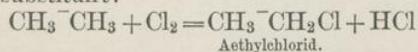
Aethylwasserstoff, Dimethyl, **Aethan** CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, entsteht durch die Einwirkung des Wassers auf Zinkäthyl:



oder durch Electrolyse der Essigsäure:



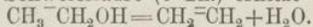
Es ist ein farbloses, mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas. Durch Einwirkung des Chlors wird für Wasserstoff Chlor substituirt:



2) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch doppelte Bindung an einander:

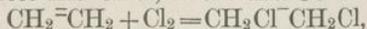
**Aethylen**, ölbildendes Gas, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Es entsteht, wenn Aethylalkohol (1 Th.) mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure (6 Th.) erhitzt wird:

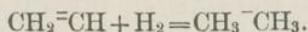


Es wird also dem Aethylalkohol 1 Molecül Wasser entzogen.

Farbloses, unangenehm und erstickend riechendes, giftig wirkendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas. Es verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod:



ebenso bei Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff zu Aethan:



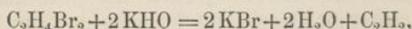
Auch mit Sauerstoff ist eine Verbindung bekannt: Aethylenoxyd  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ , welches dem Aldehyd  $\text{CH}_3\text{CHO}$  isomer ist.



3) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch dreifache Bindung an einander:

**Acetylen**  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Es entsteht direct aus seinen Elementen, wenn der electriche Funke zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre überschlägt. Es entsteht ferner, wenn organische Körper einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, wenn z. B. Grubengas, Alkohol, Aether etc durch glühende Röhren geleitet werden; endlich, wenn organische Körper (Aether, Benzol) mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff verbrannt werden. In kleiner Menge ist es im Leuchtgas enthalten. — Dargestellt wird es durch Kochen von Aethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  mit alkoholischer Kalilauge:



oder durch Ueberleiten von Aethylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  über rothglühenden Kalk.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas von starkem widerlichem Geruch, das mit leuchtender, russender Flamme brennt. Mit nascirendem Wasserstoff verbindet es sich zu Aethylen. Ebenso verbindet es sich direct mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ .

Charakteristisch ist seine Eigenschaft, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , oder Silbernitratlösung  $\text{AgNO}_3$ , absorbiert zu werden. Im ersten Falle bildet sich ein rother Niederschlag, welchem die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{O}$  zukommt, im zweiten Falle ein brauner Niederschlag, welcher die analoge Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzt. Beide Körper explodiren durch Daraufschiagen mit dem Hammer oder durch Erhitzen.

Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung  $\text{C}_2\text{HK}$  und  $\text{C}_2\text{K}_2$ .

Bei Gegenwart von Platinmohr vereinigt es sich mit Wasserstoff zu Aethan.

### Halogen-Substitutionsproducte des Aethans.

**Aethylchlorid**, Chloräthyl,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Entsteht aus Aethan und Chlor. Es wird durch Einwirkung

gasförmiger Salzsäure auf Aethylalkohol dargestellt und ist eine bei 12° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Chlor wird es in höhere Chlorsubstitutionsproducte verwandelt. Von den höher substituirtten Halogenderivaten des Aethans existiren, wie bereits in der Einleitung (S. 11) auseinandergesetzt worden ist, je nach der Vertheilung der Chloratome an den beiden Kohlenstoffatomen, zwei Reihen isomerer Verbindungen.

**Aethylbromid**, Bromäthyl,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .

Es wird dargestellt, indem man Aethylalkohol mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure digerirt, oder indem man zu Alkohol, der geschmolzenen Phosphor enthält, allmählich Brom zutropfen lässt.

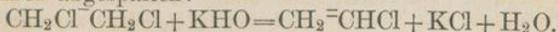
Farblose, angenehm riechende, bei 39° siedende Flüssigkeit.

**Aethyljodid**, Jodäthyl,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{J}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ .

1 Theil amorpher Phosphor, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Jod, welche nach und nach hinzugefügt werden, überlässt man 24 Stunden sich selbst und destillirt dann das Product.

Farblose, bei 72° siedende Flüssigkeit.

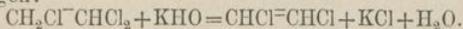
**Aethylchlorid**, Elaylchlorid, *Liquor hollandicus*, *Aethylenum chloratum*,  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Entsteht beim Zusammentreffen von Aethylen  $\text{CH}_2\text{=CH}_2$  und Chlor im Sonnenlicht. Man stellt es dar, indem man Chlor und Aethylen zu gleichen Theilen in siedendes Antimonpentachlorid leitet. Angenehm dem Chloroform ähnlich riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit. Durch alkoholische Kalilauge wird HCl abgespalten:



Mit dem Aethylchlorid isomer ist:

**Aethylidenchlorid** \*),  $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ . Es wird erhalten als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl. Farblose, angenehm riechende, bei 57,5° siedende Flüssigkeit.

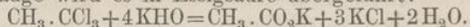
Monochloräthylidenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ . Es siedet bei 115°. Durch alkoholische Kalilauge wird ihm ein HCl entzogen:



Monochloräthylidenchlorid,  $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ .

\*) Die in freiem Zustande nicht existirende zweiwerthige Atomgruppe  $\text{CH}_3\text{-CH=}$  ist zum Unterschiede von Aethylen  $\text{CH}_2\text{=CH}_2$  „Aethyliden“ genannt worden.

Methylirtes Chloroform. Es siedet bei 75°. Durch alkoholische Kalilauge wird es in Essigsäure übergeführt:



Dichloräthylenchlorid,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , siedet bei 147°, wird durch KHO verwandelt in  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ .

Dichloräthylidenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , siedet bei 127,5°. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge entsteht aus ihm ebenfalls  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ .

Pentachloräthan,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_5$ , siedet bei 158° und Perchloräthan,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid, krystallisirt in wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, die bei 185° schmelzen, aber schon bei 184° sieden, so dass es bei gewöhnlichem Luftdruck ohne zu schmelzen sublimirt. Es zerfällt mit schwach reducirenden Mitteln behandelt (Kaliumsulfhydrat) in  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Cl}_2$ . Wir sehen also, dass die höher chlorirten Aethane durch alkoholische Kalilauge HCl abgeben, dass sie in gechlorte Aethylen übergehen.

Vom Aethan sich ableitend, giebt es demnach folgende Chlorsubstitutionsproducte:

Chloräthyl . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ .	Sdp. 12°
Aethylenchlorid . . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ .	Sdp. 85°
Aethylidenchlorid . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ .	Sdp. 57,5°
Monochloräthylenchlorid . . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ .	Sdp. 115°
Monochloräthylidenchlorid . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$ .	Sdp. 75°
Dichloräthylenchlorid . . . . .	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ .	Sdp. 147°
Dichloräthylidenchlorid . . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ .	Sdp. 127,5°
Pentachloräthan . . . . .	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ .	Sdp. 158°
Perchloräthan . . . . .	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$ .	Sdp. 184°

Der sogenannte *Aether anaestheticus* ist ein Gemisch von gechlorten Aethylchloriden, siedet zwischen 110° und 130° und besteht der Hauptmenge nach aus Trichloräthan, Tetrachloräthan und Pentachloräthan.

**Aethylenbromid**,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , wird erhalten durch Schütteln von Aethylen mit Brom. Farblose, bei 90° krystallisirende und bei 129° siedende Flüssigkeit.

Aethylidenbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$ , aus Aldehyd,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , und Phosphorbromid erhalten, ist eine farblose, bei 114° destillirende Flüssigkeit.

Aethylenjodid,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ . Aethylen vereinigt sich mit Jod zu dieser Verbindung. Farblose, bei 73° schmelzende, schnell gelb werdende Krystalle.

Vom Aethylen leiten sich gleichfalls Substitutionsproducte her: Monochloräthylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}$ . Aus Aethylenchlorid durch Kalilösung darstellbar, siedet bei -18°.

Dichloräthylen,  $\text{CHCl} \cdot \text{CHCl}$ , aus Monochloräthylidenchlorid darstellbar, siedet bei 37°.

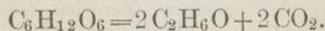
Trichloräthylen,  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , siedet bei  $87^\circ$ .

Tetrachloräthylen,  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , siedet bei  $117^\circ$ . Aus  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und Kaliumsulfhydrat zu erhalten.

In gleicher Weise sind bromirte und jodirte Producte bekannt, die in analoger Reaction wie die Chloride entstehen.

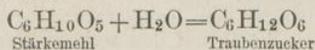
### Hydroxyl-Substitutionsproducte des Aethans.

**Aethylalkohol**, Alkohol par excellence, **Weingeist**, *Spiritus vini*,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2(\text{OH})$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Der Alkohol bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen. Im Grossen wird er gewonnen durch Gährung des Traubenzuckers, die durch den Hefepilz bewirkt wird, und die wir beim Zucker beschreiben werden. Der Traubenzucker zerfällt dabei in Alkohol und Kohlensäure:



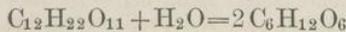
Traubenzucker.

Man stellt jetzt den Alkohol industriell dar aus stärke-mehlhaltigen Stoffen (Roggen, Reis, Kartoffeln, unter Zusatz von Malz) oder aus rohrzuckerhaltigen Stoffen (Runkelrüben-melasse). Sowohl das Stärkemehl als der Rohrzucker verwandeln sich dabei vorerst in Traubenzucker, beide unter Aufnahme von Wasser:



Stärkemehl

Traubenzucker



Rohrzucker

Traubenzucker.

Bei der Gährung des Traubenzuckers bilden sich neben dem Aethylalkohol geringe Mengen von Alkoholen höherer Kohlenstoffreihen, namentlich Amylalkohol, doch stets in verhältnissmässig so geringer Menge, dass wir sie hier bei Aufstellung der Gleichungsformel übergehen können.

Durch Destillation des Gährungsproductes erhält man einen mit Wasser vermischten Alkohol, den man, da sein Siedepunkt tief unter dem des Wassers liegt, in grossen Apparaten sowohl von der grössten Menge des Wassers, als namentlich von den Bestandtheilen, die seinen Geschmack sehr beeinflussen (Alkohole der höheren Kohlenstoffreihen, F u sel), befreit. Man gewinnt so ein Product, welches etwa 93 pCt. Alkohol und 7 pCt. Wasser enthält. In den Gewerben wird dieser Alkohol verwendet.

Um aber daraus absoluten Alkohol darzustellen, lässt man ihn erst längere Zeit (8–14 Tage) über gebranntem Kalk stehen und destillirt ihn dann ab.

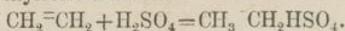
So dargestellt bildet der Alkohol eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 78,5° siedet, bei 15° das spec. Gew. 0.79 besitzt und erst bei –130° erstarrt. Er ist giftig und bewirkt, in die Venen eingespritzt, in kurzer Zeit den Tod. Er besitzt einen brennenden Geschmack, zieht mit Begierde Wasser an, so dass er manchen Salzen das Krystallisationswasser entzieht (z. B. dem Natriumsulfat: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O). Er ist entzündlich und brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Er löst ätherische Oele, Harze, Fette, Brom, Jod, in kleiner Menge Schwefel und Phosphor.

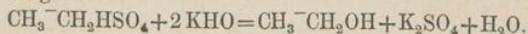
Da in alkoholischen Flüssigkeiten der Gehalt an Alkohol den Werth derselben bedingt, so bestimmt man aus dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit, sobald sie nur aus Alkohol und Wasser besteht, die Menge des ersteren. Man hat Tabellen entworfen, welche für jedes Procent steigenden Alkoholgehaltes das spec. Gew. angeben, also z. B. ein Gemisch von 1 pCt. Alkohol und 99 pCt. Wasser hat das spec. Gew. 0.9985 etc. Da aber der Alkohol mit dem Steigen und Sinken der Temperatur sich stark ausdehnt und zusammenzieht, so ist jene Tabelle nur für eine bestimmte Temperatur gültig, und zwar für 12° R. oder 15° C. Ist die Temperatur des verdünnten Alkohols eine andere, als die angegebene, so hat man den gefundenen Alkoholgehalt auf den bei dieser Temperatur geltenden zurückzuführen. Dazu ist eine neue Tabelle entworfen worden, welche den in dem Temperaturintervall von –10° bis +30° R. gefundenen Werth auf den wahren Werth reducirt. Ein 60procentiger Alkohol zeigt z. B. bei –10° 50.4 pCt., und bei +30° 68.5 pCt. Alkohol an. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes mittelst des spec. Gew. sind also beide Tabellen unerlässlich. Enthält die alkoholische Flüssigkeit noch andere Stoffe aufgelöst (wie z. B. das Bier, der Wein etc.), so muss erst etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, der Gehalt an Alkohol im Destillat bestimmt und auf die gesammte Flüssigkeit berechnet werden.

Der Alkohol kann auf synthetischem Wege aus seinen Elementen zusammengesetzt werden.

Lässt man nämlich den electricen Funken zwischen Kohlepolen durch Wasserstoff schlagen, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zu Acetylen CH≡CH, dieses vereinigt sich mit Wasserstoff zu Aethylen CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, welches mit Schwefelsäure sich verbindet zu Aethylschwefelsäure:



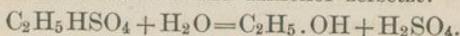
Die Aethylschwefelsäure endlich wird durch Kalilauge in Alkohol übergeführt:



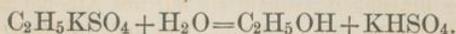
Der Aethylalkohol verbindet sich mit verschiedenen Salzen zu krystallisirenden Verbindungen. Die Alkalimetalle, K, Na etc. lösen sich darin unter Wasserstoffentwicklung auf und bilden Kaliumalkoholat, Natriumalkoholat etc. Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu Aethylalkohol, so erwärmt er sich stark und bildet die Aethylschwefelsäure:



welche mit den Metallen Salze bildet. Mit Wasser gekocht, wird sie zu Schwefelsäure und Alkohol zersetzt:



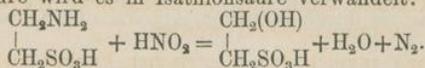
Ebenso zerfallen ihre Salze beim Kochen mit Wasser in primäre Sulfate und Alkohol, z. B.



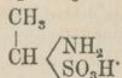
(Vergl. übrigens Methylalkohol.)

Isomer mit der Aethylschwefelsäure ist die Isäthionsäure oder Oxäthylsulfonsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OH}) \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$ , welche man durch Versetzen von Aethylen, Aether oder Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid und Kochen mit Wasser erhält. Ihre Salze sind leicht krystallisirbar. Sie ist eine Sulfosäure, d. h. in ihr ist der Schwefel der Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  direct mit Kohlenstoff verbunden. Von der Isäthionsäure leitet sich ab das Taurin, oder die Amidoäthylsulfosäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{NH}_2) \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$ . Das Taurin kommt in der Natur vor und

ist das Zersetzungsproduct einer in der Galle enthaltenen hochconstituirten Säure, der Taurocholsäure. Es bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige, säulenförmige Krystalle, die in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind, ist gegen Säuren sehr beständig, wird jedoch durch Kochen mit Kalilauge zersetzt. Durch salpetrige Säure wird es in Isäthionsäure verwandelt:



Mit dem Taurin isomer ist die Verbindung von Aldehyd mit Schwefligsäure-Ammoniak  $\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_3$ :



Chlorkalk verwandelt den Alkohol in Chloroform CHCl<sub>3</sub>. Chlor in Alkohol geleitet bildet Chloral C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>O.

Durch oxydirende Substanzen wird der Alkohol in Aldehyd und Essigsäure übergeführt.

Mit den Säuren giebt der Alkohol die zusammengesetzten Aether; z. B.

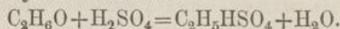
1) Salpetersäure-Aethyläther, Aethylnitrat, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.NO<sub>2</sub>, darstellbar durch Destillation eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) unter Zusatz einer geringen Menge Harnstoff (zur Vermeidung der Bildung von salpetriger Säure). Farblose, bei 87° siedende Flüssigkeit. 2) Salpetersäure-Aethyläther, Aethylnitrit, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO, durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol zu erhalten. Wird ein Gemisch von Alkohol und Salpetersäure ohne Zusatz von Harnstoff der Destillation unterworfen, so erhält man ebenfalls vorzugsweise Salpetersäure-Aethyläther, weil durch die reducirende Kraft des Alkohols die Salpetersäure zuerst in salpetrige Säure übergeführt wird, und diese alsdann auf den noch unveränderten Alkohol einwirkt.

Durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet, ist der officinelle *Spiritus aetheris nitrosi* nichts anderes als eine Auflösung von Salpetersäure-Aethyläther in Alkohol.

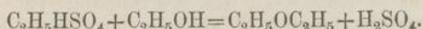
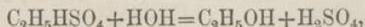
Das Aethylnitrit ist eine farblose, bei 16.5° siedende, angenehm riechende und in 40 Theilen Wasser lösliche Flüssigkeit.

**Aether**, auch Schwefeläther genannt, *Aether sulfuricus*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, Aethyloxyd.

Die allgemeine Bildungsweise der Aether ist beim Methylalkohol besprochen worden. Der Aethyläther wird dargestellt, indem man 9 Th. Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol von 90 pCt. auf 135° bis 140° erhitzt. Der Apparat ist so eingerichtet, dass man continuirlich Alkohol zufließen lassen kann, weil bei dem Aetherbildungsprocess die Schwefelsäure sich stets regenerirt. Zuerst bildet sich nämlich Aethylschwefelsäure:



Die Aethylschwefelsäure zersetzt sich mit einem zweiten Molekül Alkohol bei 140° in Aether und freie Schwefelsäure, in analoger Reaction, wie sie durch Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerlegt wird:



Das Wasser und der Aether destilliren bei dieser Temperatur ab, es bleibt also stets concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung neuer Mengen Alkohols.

Der Aether wird durch Waschen mit Wasser von mit übergerissenem Alkohol, und durch gebrannten Kalk von Feuchtigkeit befreit. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. bei  $0^{\circ} = 0.736$ . Er siedet bei  $35^{\circ}$ , ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Der Aether ist mit Alkohol mischbar, löslich in 18 Th. Wasser, und löst seinerseits  $\frac{1}{36}$  seines Volums Wasser. Er bewirkt eingeathmet Trunkenheit, dann Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit; man hat ihn deshalb vor Anwendung des Chloroforms zur Hervorbringung von Unempfindlichkeit bei schmerzhaften Operationen angewendet.

Chlor wirkt auf den Aether ein und substituirt Wasserstoff. Man erhält so:

Monochloräther  $C_4H_9ClO$ , farblose bei  $97-98^{\circ}$  siedende Flüssigkeit;

Dichloräther  $C_4H_8Cl_2O$ , bei ca.  $145^{\circ}$  siedende Flüssigkeit;

Tetrachloräther  $C_4H_6Cl_4O$ , bei  $190^{\circ}$  siedendes Oel;

Perchloräther  $C_4Cl_{10}O$ , bei  $69^{\circ}$  schmelzende Krystalle.

Die Constitution des Monochloräthers ist:  $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ,

des Dichloräthers:  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ,

des Tetrachloräthers:  $CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Mit Brom liefert der Aether eine leicht zersetzliche krystallisirende und bei  $22^{\circ}$  schmelzende Verbindung  $C_4H_{10}O \cdot Br_3$ .

Lässt man methylschwefelsaures Kalium oder Jodmethyl und Natriumäthylat auf einander wirken, so erhält man den Zwischenkörper zwischen Methyläther und Aethyläther, den

Methyläthyläther,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3$  oder  $C_3H_8O$ . Er siedet bei  $+11^{\circ}$  und ist in seinen Eigenschaften dem Aethyläther analog. Er ist ein Beispiel eines gemischten Aethers (S. 29).

**Aldehyd**, Acetaldehyd,  $CH_3 \cdot CHO$  oder  $C_2H_4O$ . Der Aldehyd entsteht bei der Oxydation des Alkohols, z. B. durch Einwirkung der Chromsäure auf Alkohol.

Jetzt erhält man ihn in unreinem Zustande aus den Spiritusraffinerien als sog. Vorlauf. Bei der Rectification des Alkohols

müssen einige noch nicht näher untersuchte Bestandtheile des Rohspiritus, welche ausser dem Fusel demselben einen unangenehmen Geruch verleihen, durch Oxydation zerstört werden. Man lässt daher den Rohspiritus eine Reihe von Kohlenfiltern passiren, wobei die in den Kohleporen condensirte Luft oxydirend wirkt. Zugleich wird aber ein Theil des Alkohols oxydirt, und dieser Theil geht dann bei der Destillation zuerst über und wird getrennt aufgefangen. Aus dem Vorlauf wird der Aldehyd durch fractionirte Destillation gewonnen.

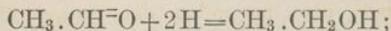
Der Aldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit, von 0.8 spec. Gew., die bei 21° siedet. Er ist mit Wasser und Alkohol unter Erwärmung mischbar, in Aether in allen Verhältnissen löslich. Er ist entzündlich.

#### Charakteristik der Aldehyde.

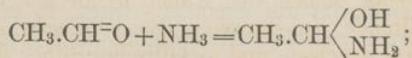
Die Aldehyde zeichnen sich durch ihre sehr grosse Reactionsfähigkeit aus und zwar ist es das an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Sauerstoffatom, welches diese Reactionsfähigkeit besitzt:

A, Der Sauerstoff kann leicht mit einer Affinität vom Kohlenstoff losgelöst werden und verwandelt sich dabei in Hydroxyl.

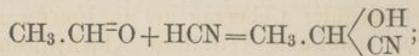
So können die Aldehyde 1, durch nascirenden Wasserstoff in ihre Alkohole zurückverwandelt werden:



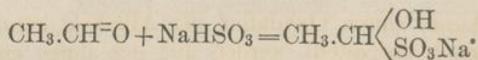
2, können sie sich direct vereinigen a, mit Ammoniak zu den Aldehydammoniaken:



b, mit Blausäure zu den Nitrilen der nächst höheren Oxy Säuren:

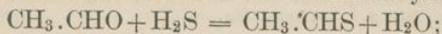


c, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu meist schwer löslichen charakteristischen Salzen, so dass die Aldehyde häufig durch diese Reaction erkannt werden:

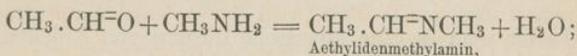


B) Das Sauerstoffatom kann leicht ausgetauscht werden. So liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung

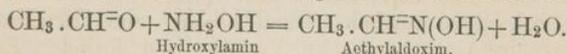
a) mit Schwefelwasserstoff die Thioaldehyde:



b) mit Aminbasen und Säureamiden substituirte Basen:

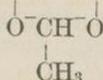


c) mit Hydroxylamin die sogenannten Aldoxime:



Die Aldehyde vermögen ferner leicht sich zu polymerisiren. Auch hierbei löst sich, wie bei den unter A) aufgeführten Reactionen das Sauerstoffatom mit einer Affinität vom Kohlenstoff los und durch die frei werdenden Affinitäten werden mehrere Molecüle mit einander vereinigt: z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}^{\text{O}}$  giebt zunächst

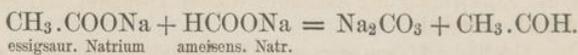
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$  und nun vereinigen sich drei derartige Radicale mit einander zu  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{O}^- \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  (Paraldehyd).



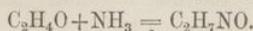
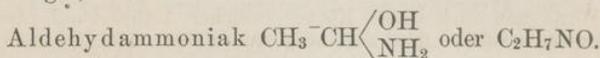
Endlich besitzen die Aldehyde ein grosses Bestreben sich höher zu oxydiren, also das neben dem Sauerstoff befindliche Wasserstoffatom in Hydroxyl übergehen zu lassen: ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  geht über in  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})\text{O}$ ). Diese Oxydation erfolgt langsam schon beim Stehen der Aldehyde an der Luft, schnell durch oxydirende Substanzen. So vermögen die Aldehyde Silbersalze zu zersetzen und metallisches Silber daraus zu erzeugen. Da hierbei die Entstehung des Silbermetalls ohne gleichzeitige Gasentwicklung stattfindet, so lagert sich das Silber als spiegelnder Ueberzug an die Innenwand des Glases an. Erwärmt man eine verdünnte Aldehydlösung mit einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung, so entsteht ein sog. Silberspiegel. Durch diese Reaction werden die Aldehyde meist erkannt.

Ausser durch Oxydation der Alkohole können die Aldehyde auch dargestellt werden aus den ihnen entsprechenden

Säuren, indem man ein Salz derselben mit ameisensaurem Salze mischt und destillirt:

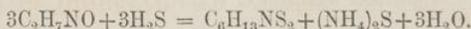


Leitet man in eine ätherische Lösung von Aldehyd Ammoniakgas, so bildet sich



In Rhomboëdern krystallisirende, bei 100° destillirende Substanz, aus welcher durch Säuren wieder Aldehyd erzeugt wird.

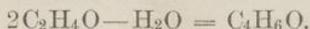
Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus dem Aldehydammoniak das Thialdin C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>:



Mit Kalilauge behandelt verwandelt sich der Aldehyd in eine gelbe harzige Masse, Aldehydharz.

Der Aldehyd polymerisirt sich in zwei Modificationen: 1) Paraldehyd, welcher durch Zusammenlagerung dreier Molecüle Aldehyd entsteht:  $3\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ ; farblose, in der Winterkälte fest werdende, bei 12° schmelzende, bei 125° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch. 2) Met-aldehyd, der wahrscheinlich durch Zusammenlagerung von sechs Molecülen Aldehyd entsteht:  $6\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , bildet lange stark glänzende Nadeln, die bei 115° ohne zu schmelzen und unter theilweiser Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd sublimiren, beim Erhitzen auf dieselbe Temperatur in geschlossenem Rohr jedoch vollständig in den gewöhnlichen Aldehyd sich umwandeln.

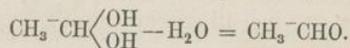
Mit einer Spur Salzsäure bei 100° digerirt, geht der Aldehyd unter Ausscheidung eines Molecüls Wasser aus 2 Molecülen Aldehyd in einen condensirten Aldehyd über, den Crotonaldehyd C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O.



Als Zwischenproduct bildet sich hierbei die durch Aneinanderlagerung zweier Aldehydmolecüle entstehende Verbindung C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CHO, Aldol, welche man durch Zusammen-

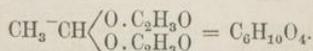
stehenlassen von Aldehyd mit verdünnter Salzsäure bei niedriger Temperatur erhalten kann, und welche bei höherer Temperatur durch die Einwirkung der Salzsäure Wasser abspaltet und in Crotonaldehyd übergeht.

Der Aldehyd ist, wie wir es beim Methylaldehyd bereits entwickelt haben, das Zersetzungsproduct des unbeständigen und daher beim Entstehen zerfallenden Körpers  $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$



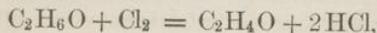
Wenn nun auch dieser Körper, welcher Aethylidendihydroxyl zu benennen wäre, nicht beständig und daher nicht gekannt ist, so sind doch Derivate von ihm bekannt. Das Aldehydammoniak ist z. B. das Amid desselben:  $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ . Ferner ist bekannt

der Aethyläther desselben  $\text{CH}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ , das Acetal. Es entsteht mit dem Aldehyd zugleich bei der Oxydation des Alkohols, ist eine farblose, ätherisch riechende, bei  $104^\circ$  siedende Flüssigkeit. Auch der Essigäther des  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  ist dargestellt worden:

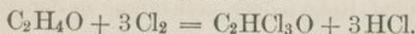


Vom Aldehyd leiten sich chlorirte Substitutionsproducte ab: Monochloraldehyd, Dichloraldehyd, Trichloraldehyd oder Chloral.

**Chloral**,  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ . Es wird erhalten durch Einleiten von Chlor in 98procentigen Alkohol. Durch die Einwirkung des Chlors geht der Alkohol zunächst in Aldehyd über:



und dieser wird dann weiter chlorirt:



Das Chloral ist eine farblose, eigenthümlich riechende, bei  $94^\circ$  siedende Flüssigkeit, die mit Begierde Wasser anzieht. Mischt man Chloral mit Wasser, so entsteht unter bedeutender Temperaturerhöhung das

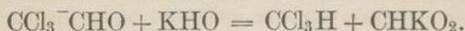
**Chloralhydrat**,  $\text{CCl}_3\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Es ist eine in weissen Tafeln krystallisirende Verbindung, die

bei der Destillation zerfällt in Chloral und Wasser. Es wird als schlafbringendes Mittel benutzt.

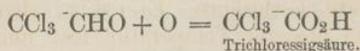
Mit Alkohol verbindet sich das Chloral gleichfalls und bildet das

Chloralalkoholat  $\text{CCl}_3\text{-CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$   
+  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Durch Alkalien wird das Chloral in Chloroform und Ameisensäure zersetzt:



Das Chloral verhält sich in seinen Reactionen wie ein Aldehyd. Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, es reducirt Silberlösung, es wird zu Trichloressigsäure oxydirt u. s. f.

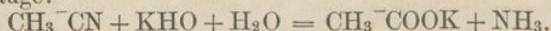


Das Chloral vereinigt sich direct mit Blausäure zu Chloralcyanhydrat  $\text{CCl}_3\text{-CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix} = \text{CCl}_3\text{-CHO} + \text{HCN}$ .

Durch Einwirkung von Brom auf Alkohol entsteht das Bromal  $\text{CBr}_3\text{-CHO}$ , eine durchdringend riechende, bei 172° siedende Flüssigkeit, die durch Alkalien zu Bromoform  $\text{CHBr}_3$  und Ameisensäure zersetzt wird, mit Wasser sich zu Bromalhydrat verbindet und in chemischer Beziehung vollständig dem Chloral analog ist.

#### Essigsäure, *Acidum aceticum*, $\text{CH}_3\text{-COOH}$ oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

Wie der Aethylalkohol der wichtigste aller Alkohole ist, so ist die Essigsäure die wichtigste aller organischen Säuren. Sie findet sich in manchen Pflanzensäften (als Kali- und Kalksalz), in den Drüsensäften etc. Sie entsteht durch Oxydation des Alkohols und des Aldehyds, durch Destillation des Holzes, ferner durch Behandlung des Cyanmethyls (Acetonitril) mit Kalilauge:



Im Grossen wird sie dargestellt:

1) Aus Alkohol. Man lässt 8—10procentigen Weingeist über mit Essig angefeuchtete Buchenholzspähne, welche in grossen Fäsern eingepresst sich befinden, langsam tropfen und durch die

Spähne rieseln, wobei er der oxydirenden Wirkung der Luft einen grossen Raum darbietet. Die Fässer haben nahe am unteren und am oberen Boden, welcher siebartig durchbohrt ist, je eine Reihe von Löchern, um der atmosphärischen Luft die Circulation zu gestatten. Die Temperatur in den Räumen, in welchen die Essig bildenden Fässer (Essigbilder) stehen, wird auf 24–30° erhalten. Man lässt den Alkohol zur vollständigen Oxydation mehrmals die Fässer passiren. Diese Oxydation ist jedoch kein einfacher chemischer Process, sondern eine besondere Art von Gährung, hervorgerufen durch den Essigpilz (*Mycoderma aceti*).

2) Aus Holz. Holzessig, *Acetum pyrolignosum*. Holz wird in Cylindern zur Rothgluth erhitzt. Es entstehen gasförmige (Leuchtgas, Holzgas), wässerige und theerige Producte. Die wässerigen Producte enthalten neben anderen Bestandtheilen Essigsäure und Methylalkohol: sie werden mit Kalk gesättigt, zur Trockene destillirt, der Destillationsrückstand (essigsaurer Kalk) mit einer Säure zersetzt und die frei gewordene Essigsäure abdestillirt.

Ausserdem wird sie noch aus Wein (Weinessig) und verschiedenen Obstsorten (Obstessig) dargestellt.

Die absolute Essigsäure, Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*, ist bei niederer Temperatur fest und schmilzt bei 17°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie eine farblose, stechend riechende, auf der Haut Blasen erzeugende Flüssigkeit, die bei 118° siedet, das spec. Gewicht 1.0553 besitzt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, stark sauer reagirt und Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Sie ist einbasisch und bildet Salze und Aether.

Um in einer verdünnten Essigsäure (dem Essig, welcher eine 5–10 Proc. Säure enthaltende wässerige Lösung der Essigsäure ist) den Gehalt an absoluter Essigsäure zu messen, kann das specifische Gewicht derselben nicht benutzt werden, weil eine Säure von 96 Proc. dasselbe specifische Gewicht besitzt, wie eine von 70 Proc. Es nimmt nämlich das spec. Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure mit dem Wassergehalt zu, bis auf 1 Mol.  $C_2H_4O_2$  1 Mol.  $H_2O$  vorhanden (1.0754), also das Hydrat  $C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ , d. h.  $CH_3 \cdot C(OH)_3$ , Orthoessigsäure, entstanden ist.

Man bestimmt daher den Gehalt des Essigs an Essigsäure, indem man die Säure mit einer verdünnten Natronlauge, deren Gehalt an Natriumhydrat bekannt ist, genau neutralisirt, man titirt sie.

Die Essigsäure bildet Salze, von denen hervorzuheben sind:

1) das Kaliumsalz, Kaliumacetat, *Kali aceticum*  $C_2H_3O_2K$ , durch Auflösen von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat in Essigsäure erhalten, ist ein weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver. Seine Lösung in concentrirter Essigsäure scheidet beim Verdunsten ein saures Salz  $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$  in perlmutterglänzenden Blätt-

chen aus, die bei 148° schmelzen und bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zerfallen.

2) Das Natriumsalz, Natriumacetat, *Natrium aceticum*,  $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$ , wird durch Auflösen von Natriumhydrat oder Natriumcarbonat in Essigsäure bis zur Neutralisation, d. h. bis weder rothes Lakmuspapier blau, noch blaues roth gefärbt wird, erhalten. Es krystallisirt mit 3 Molecülen Wasser in prismatischen, an der Luft verwitternden Krystallen, die bei 77° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch wieder fest werden. Das wasserfreie Natriumacetat schmilzt bei 319°.

3) Zinkacetat, *Zincum aceticum*,  $(C_2H_3O_2)_2Zn + 2H_2O$ , durch Auflösen von Zinkcarbonat in Essigsäure erhalten, bildet farblose, rhombische, fettig anzufühlende Krystalle, die nach Essigsäure riechen. Leicht in Wasser löslich.

4) Bleiacetat, Bleizucker, *Plumbum aceticum*,  $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ , wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten und ist in 1½ Theilen Wasser löslich. Es besitzt einen süßlichen, hinterher widerlich metallischen Geschmack, schmilzt bei 75°, verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird fest, um erst bei 280° wieder zu schmelzen. Es verwittert an der Luft, indem es sowohl einen Theil seines Krystallwassers als auch etwas Essigsäure verliert, weshalb es ein wenig nach Essigsäure riecht. Es ist ein starkes Gift. In Bleiacetatlösung lösen sich noch 2 Molecüle Bleioxyd auf, und man erhält eine Verbindung:  $(C_2H_3O_2)_2Pb + 2PbO$ , Bleiessig, *Plumbum subaceticum* genannt, ebenfalls in Wasser löslich.

5) Kupferacetat, destillirter Grünspahn, *Cuprum aceticum*,  $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$ , wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhalten und bildet dunkelgrüne, prismatische, ekelhaft schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser löslich sind. Der gewöhnliche Grünspahn, *Aerugo*, *Cuprum subaceticum*, entspricht in seiner Zusammensetzung dem Bleiessig.

Silberacetat,  $C_2H_3O_2Ag$ , wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn Silbernitrat und Natriumacetat in concentrirteren Lösungen zusammengebracht werden. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, aus welchem es in langen, biegsamen Nadeln krystallisirt.

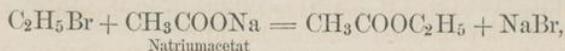
Essigsäure-Aethyläther, Essigäther, *Aether aceticus*:  $CH_3^-COO^-C_2H_5$  oder  $C_4H_8O_2$ .

6 Th. Natriumacetat werden mit einem Gemisch von Alkohol (3.6 Th.) und Schwefelsäure (9 Th.) übergossen und nach einiger Zeit destillirt.

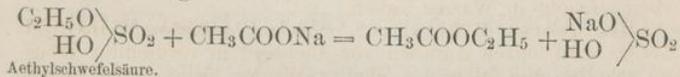
Der Essigäther ist eine farblose, erfrischend riechende, bei 73° siedende, leicht brennbare Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether mischbar ist und sich in 17 Theilen Wasser löst. Er besitzt einen brennenden Geschmack. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich allmählich in Essigsäure und Alkohol.

## Charakteristik der Aether der organischen Säuren.

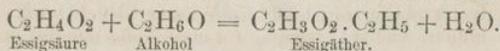
Diese besondere Art der zusammengesetzten Aether entsteht entweder durch directe Einwirkung der Säure auf den Alkohol, oder durch Einwirkung eines Salzes der Säure auf das Chlorid, Bromid oder Jodid eines Kohlenwasserstoffes:



oder durch Einwirkung des sauren Schwefelsäure-Aethers auf ein Salz der organischen Säure:

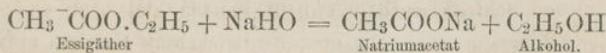


Nur ist es in den meisten Fällen nicht nöthig, diesen sauren Schwefelsäure-Aether vorher rein darzustellen, sondern es genügt, den Alkohol mit Schwefelsäure und mit dem Salz der organischen Säure zu mischen und das Gemenge der Destillation zu unterwerfen. (Das ist auch die übliche Darstellungsmethode des Essigäthers.) Endlich kann man die zusammengesetzten Aether so darstellen, dass man den Alkohol mit der organischen Säure vermischt und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung durchleitet. Hierbei wirkt wahrscheinlich die Salzsäure durch ihre Wasser anziehende Kraft:



Die zusammengesetzten Aether, welche aus einer organischen Säure und einem Alkohol entstanden sind, gleichen hinsichtlich ihrer Reactionsfähigkeit den früher besprochenen aus einer Mineralsäure und einem Alkohol zusammengesetzten Aethern, also z. B. den Chloriden, Schwefelsäureäthern etc.

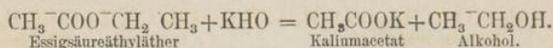
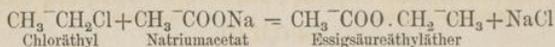
So werden sie 1) durch Kochen mit Alkalien zerlegt in den Alkohol und das Salz der Säure:



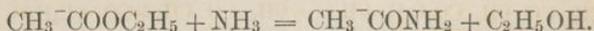
Die Leichtigkeit, mit welcher aus einem Halogensubstitut der Kohlenwasserstoffe und einem Salz einer organischen Säure der zusammengesetzte Aether sich bildet, und die Leichtigkeit, mit welcher der so entstandene Aether durch Kochen mit Alkalien den entsprechenden Alkohol liefert, giebt eine vortreffliche Methode

an die Hand, um aus einem Chlorid oder Bromid etc. den Alkohol darzustellen.

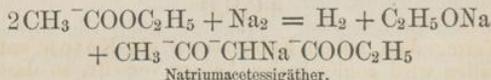
Man digerirt das Chlorid etc. mit Natriumacetat oder Silberacetat und erhält den Essigäther, welcher mit Kalilauge gekocht, den Alkohol liefert. Z. B.:



2) Die zusammengesetzten Aether geben mit Ammoniak die Säureamide und Alkohole:



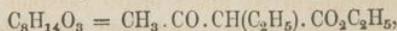
Metallisches Natrium wirkt auf den Essigäther in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung substituierend ein. Neben Natriumalkoholat entsteht die Natriumverbindung eines complicirteren zusammengesetzten Aethers, des Acetessigäthers:



In dieser Verbindung kann das Natrium sowohl gegen Alkoholreste, wie gegen Säurereste ausgetauscht werden.

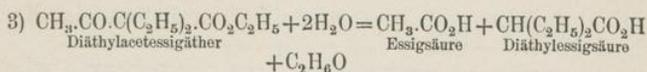
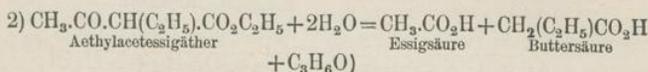
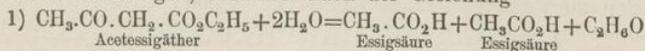
Der Natriumacetessigäther wird leicht durch Säuren zersetzt und giebt den Acetessigäther  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  als eine farblose, bei 181° siedende Flüssigkeit, die durch Natrium wieder in Natriumacetessigäther verwandelt werden kann. Da das Natrium leicht vermittelt der Chloride, Bromide und Jodide sowohl gegen Alkohol- wie gegen Säurereste ausgetauscht werden kann, und da andererseits die so entstandenen Verbindungen durch Kalilauge in eigenthümlicher Weise zersetzt werden, hat man den Natriumacetessigäther als Ausgangspunkt zur Darstellung einer grossen Reihe von Verbindungen benutzt.

So entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetessigäther der Aethylacetessigäther:

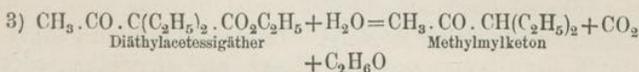
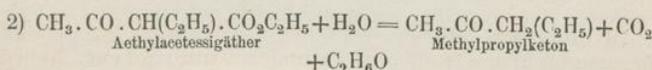
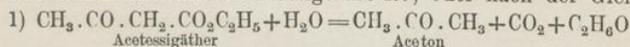


welcher seinerseits unter Wasserstoffentwicklung Natrium aufzunehmen vermag und eine Natriumverbindung liefert, die mit Jodäthyl Diäthylacetessigäther  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  liefert. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und anderen Säurechloriden auf Natriumacetessigäther entstehen die entsprechenden Säureverbindungen, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  etc.

Die Zersetzung des Acetessigäthers und seiner Derivate erfolgt nach zwei Richtungen, entweder nach der Gleichung



in der Weise, dass aus jedem Molecül zwei Säuren entstehen, von denen die eine stets Essigsäure ist, oder nach der Gleichung

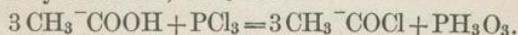


in der Weise, dass neben Kohlensäure ein Keton entsteht. In beiden Fällen wird zugleich der Aether verseift, so dass stets Alkohol frei wird.

Wie der Essigäther verhalten sich die ihm homologen zusammengesetzten Aether.

Wird die Essigsäure oder das Natriumsalz derselben mit Phosphorchlorid  $\text{PCl}_3$  behandelt, so tauscht sie OH gegen Cl aus, und es entsteht das

Acetylchlorid,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ .



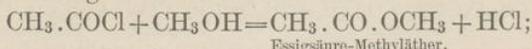
Es ist eine farblose, leicht bewegliche, bei  $55^\circ$  siedende, stechend riechende und an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit.

Das Acetylchlorid ist unser erstes Beispiel eines Säurechlorids. Die Säurechloride tauschen sehr leicht ihr Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen aus. Sie werden alle durch Wasser zersetzt, indem die Säure regeneriert wird:

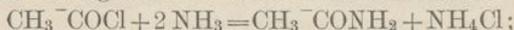


Schon die Feuchtigkeit der Luft zersetzt sie allmählich. Beim

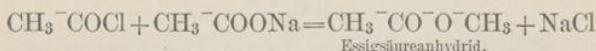
Zusammentreffen mit einem Alkohol lassen sie den betreffenden zusammengesetzten Aether entstehen:



Ammoniak erzeugt sofort aus ihnen das Säureamid:



mit den Salzen der organischen Säuren liefern sie die Anhydride:

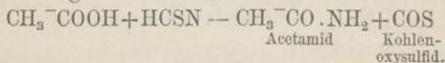


In gleicher Weise wie das Acetylchlorid können das Acetyl bromid (bei 81° siedende Flüssigkeit) und das Acetyl jodid CH<sub>3</sub>·COJ (bei 108° siedende Flüssigkeit) dargestellt werden. Durch Einwirkung von Cyansilber auf Acetylchlorid entsteht das Acetylcyanid CH<sub>3</sub>·COCN, welches bei 93° siedet und durch Salzsäure in Brenztraubensäure (s. später) übergeführt werden kann.

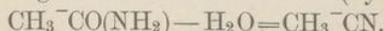
Acetamid, CH<sub>3</sub>·CO(NH<sub>2</sub>). Das Acetamid wird erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther, oder auf Acetylchlorid, oder endlich durch Destillation von essigsaurem Ammonium:



Auch erhält man Acetamid durch mehrtägiges Erhitzen von Essigsäure mit Sulfocyanalium. Zuerst bildet sich natürlich essigsaures Kalium und Sulfocyansäure, und diese wirkt auf die noch unverbundene Essigsäure:

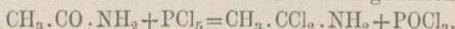


Das Acetamid ist eine farblose, krystallisirende Substanz, die bei 82° schmilzt und bei 222° siedet. Es ist in Wasser und Alkohol löslich. Phosphorsäureanhydrid verwandelt es durch Entziehung von H<sub>2</sub>O in Acetonitril (Cyanmethyl)



Es ist selbstverständlich, dass die beiden H des NH<sub>2</sub> im Acetamid durch Alkoholradicale (d. h. Alkohol minus OH) ersetzt werden können, z. B. CH<sub>3</sub>·CONH(CH<sub>2</sub>) und CH<sub>3</sub>·CO·N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> etc.

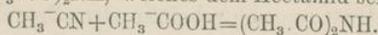
Phosphorpentachlorid wirkt auf Acetamid in der Kälte derart ein, dass der Sauerstoff des CO durch 2Cl ausgetauscht wird:



Aber die entstehende Verbindung CH<sub>3</sub>·CCl<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub> ist äusserst

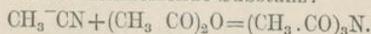
unbeständig, sie spaltet sehr leicht HCl ab und geht zunächst über in  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}=\text{NH}$ , welches seinerseits abermals HCl abspaltet, um in  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{N}$ , in Acetonitril, Cyanmethyl (S. 64) sich zu verwandeln.

Erhitzt man Essigsäure mit Acetonitril, so erhält man Diacetamid  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{NH}$ , welches dem Acetamid sehr ähnlich ist:



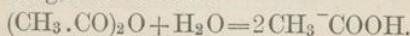
Es schmilzt bei  $59^\circ$  und siedet bei  $210-215^\circ$ .

Erhitzt man Essigsäureanhydrid (s. unten) mit Acetonitril, so entsteht Triacetamid  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_3\text{N}$ , ebenfalls eine dem Acetamid sehr ähnliche, bei  $78^\circ$  schmelzende Substanz:



Wenn Acetylchlorid und Natriumacetat zusammen destillirt werden, so bildet sich Chlornatrium und

Essigsäureanhydrid,  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3^-\text{CO} \\ \text{CH}_3^-\text{CO} \end{array} \right\} \text{O}$ . Farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei  $138^\circ$  siedet. Sie wird durch Wasser, in dem sie anfangs untersinkt, allmählich zu Essigsäure zersetzt:



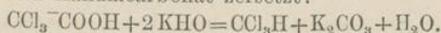
Durch Bariumsperoxyd ( $\text{BaO}_2$ ) wird das Essigsäureanhydrid in Acetylsperoxyd  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3^-\text{CO} \\ \text{CH}_3^-\text{CO} \end{array} \right\} \text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  übergeführt. Ein zähflüssiges Oel, das stark oxydirend wirkt und beim Erhitzen explodirt.

Leitet man Chlor in Essigsäure, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt; man erhält so:

1) Monochloressigsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{COOH}$ , eine krystallinische, bei  $62^\circ$  schmelzende, zerfließende Masse, die bei  $187^\circ$  siedet, krystallisirende Salze bildet und ihr Chlor gegen andere einwerthige Atomgruppen leicht auszutauschen im Stande ist.

2) Dichloressigsäure,  $\text{CHCl}_2^-\text{COOH}$ , eine leicht schmelzbare, krystallinische, bei  $195^\circ$  siedende Masse. Ihr Aethyläther entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat und ist eine bei  $156^\circ$  siedende Flüssigkeit. Endlich

3) Trichloressigsäure,  $\text{CCl}_3^-\text{COOH}$  (auch durch Oxydation des Chlorals zu erhalten). Sie bildet eine krystallinische, zerfließliche Masse, die bei  $200^\circ$  siedet. Durch Kalilauge wird sie in Chloroform und Kaliumcarbonat zersetzt:



Schwefelsäureanhydrid verwandelt die Essigsäure in Sulfon-

essigsäure  $\text{CH}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{COOH}$ , eine krystallisirende, leicht lösliche, zweibasische Säure.

Wir haben bisher nur diejenigen sauerstoffhaltigen Derivate des Aethans betrachtet, in denen der Wasserstoff der zweiten  $\text{CH}_3$ -Gruppe noch erhalten oder allenfalls durch Chlor ersetzt ist. Tritt dagegen an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so entstehen Körper, die, je nachdem ein, zwei oder alle drei H durch OH vertreten sind, Alkohole, Aldehyde, Säuren sind.

Ist in jeder der beiden  $\text{CH}_3$  Gruppen des Aethans ein H durch OH ersetzt, so entsteht der Körper  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ , welcher natürlich alkoholische Eigenschaften besitzt, ein Doppelalkohol gleichsam ist. In der C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub> Reihe sind solche Doppelalkohole gleichfalls bekannt, sie heissen Glycole.

In ihnen sind zwei durch Kohlenwasserstoffreste etc. vertretbare Wasserstoffatome vorhanden. Für das Aethylenglycol  $\text{CH}_2(\text{OH})$

$\text{CH}_2(\text{OH})$  z. B. ist sowohl der Monäthyläther als auch der

Diäthyläther:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \end{array}$ ,

der Monacetyläther und der Diacetyläther:

$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) \\ | \\ \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) \end{array}$ ;

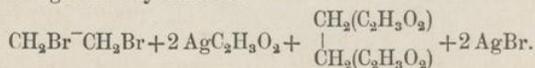
der Salpetersäureäther  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$  u. s. f. dargestellt worden.

Aethylenglycol, Aethylenalkohol:

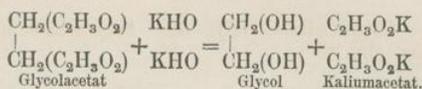
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ .

Es enthält also ein O mehr als der Aethylalkohol. Das Aethylenglycol wird aus dem Aethylenbromid dargestellt.

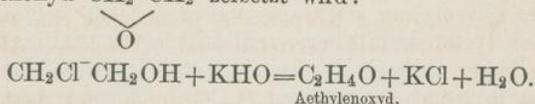
Man digerirt Aethylenbromid mit Silberacetat und erhält so den Essigsäure-Glycoläther.



Der Essigsäure-Glycoläther wird alsdann durch Kochen mit Kalilauge in Glycol übergeführt:

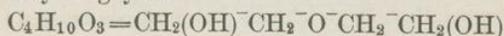


Es ist eine farb- und geruchlose, zähe Flüssigkeit, welche bei 197° siedet. Mit Salzsäure digerirt entsteht  $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{CH}_2(\text{OH})$  Glycolchlorhydrin, welches seinerseits durch Kalilauge zu Aethylenoxyd  $\text{CH}_2^-\text{CH}_2$  zersetzt wird:

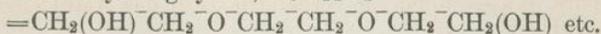


Neben dem Aethylenglycol entstehen zugleich sog. Polyäthylenglycole, deren Constitution folgende ist:

Diäthylenglycol

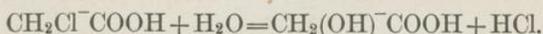


Triäthylenglycol,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$



Diese Polyglycole stehen demnach zum Glycol selbst in demselben Verhältniss, wie der gewöhnliche Aether zum Aethylalkohol.

Die von dem Glycol sich ableitende Säure ist die Glycolsäure oder, da sie ein Sauerstoffatom mehr enthält als die Essigsäure, Oxyessigsäure,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ . Sie wird durch Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser dargestellt:



Sie kann ferner durch Oxydation des Aethylenglycols in derselben Weise erhalten werden, wie die Essigsäure aus dem Alkohol.

Man ersieht aus der Formel der Glycolsäure, dass sie in sich die Eigenschaften sowohl eines Alkohols wie einer Säure vereinigen muss. Wenn man z. B. statt des Wasserstoffs in die Carboxylgruppe  $\text{COOH}$  Aethyl einführt, so erhält man  $\text{CH}_2(\text{OH})^-\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , einen zusammengesetzten neutralen Aether der Glycolsäure, analog dem Essigäther; führt man dagegen das Aethyl statt des H des Hydroxyls in  $\text{CH}_2(\text{OH})$  ein, so erhält man  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)^-\text{COOH}$ , eine neue Säure, die Aethylglycolsäure, die mit derselben Kraft Basen neutralisirt, wie die Glycolsäure selbst. Oder wenn man die Amidogruppe statt des Hydroxyls im Carboxyl einführt, so erhält man ebenfalls einen neutralen, dem Acetamid analogen

Körper:  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}(\text{NH}_2)$ , das Glycolsäureamid; dagegen beeinträchtigt die Amidogruppe statt des Hydroxyls im  $\text{CH}_2(\text{OH})$  nur wenig die sauren Eigenschaften der Glycolsäure, man erhält auf diese Weise eine sogenannte Amidosäure:  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , die Amidoessigsäure oder das Glycocoll. Wir sehen zugleich in der Perspective eine Anzahl von isomeren Körpern, je nachdem die Substitution an dem einen oder dem anderen Kohlenstoff stattfindet, werden aber nur die allerwichtigsten hier anführen.

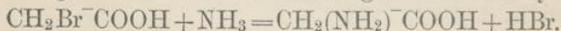
Die Glycolsäure stellt eine weisse, bei 80° schmelzende, nicht unzersetzt destillirbare, zerfliessliche Krystallmasse dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie bildet Salze, Aether und Aethersäuren. Durch Phosphorchlorid entsteht das Glycolsäurechlorid:

$$3 \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + 2 \text{PCl}_3 = 3 \text{CH}_2\text{ClCOCl} + 2 \text{PH}_3\text{O}_3,$$

welches mit Monochloracetylchlorid identisch ist und durch Wasser zu Monochloressigsäure und Salzsäure zersetzt wird:  $\text{CH}_2\text{ClCOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{HCl}$ .

Von Substituten der Glycolsäure erwähnen wir nur das Glycolsäureamid,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}(\text{NH}_2)$ , farblose Krystalle, leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich, und die

Amidoessigsäure,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , **Glycocoll**, **Glycin**, **Leimzucker**, welche durch Zersetzung des Leims mit Schwefelsäure und aus vielen im Thierorganismus enthaltenen Stoffen (Gallensäuren, Harnsäure, Hippursäure) entsteht. Monobromessigsäure und Ammoniak erzeugen ebenfalls Glycocoll:



Das Glycocoll bildet farblose, grosse, luftbeständige, bei 170° schmelzende, rhomboëdrische Krystalle, die ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Es ist eine schwache Säure, tauscht also das H des Carboxyls gegen Metalle aus, vereinigt sich aber auch mit Säuren, weil es sowohl Aminbase als Säure ist. Charakteristisch ist die Kupferverbindung  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ , welche durch Auflösen von Kupferoxyd in heisser Glycocollösung erhalten werden kann und beim Erkalten der Lösung in tief blauen Nadeln sich abscheidet.

Wie vom Glycol Polyglycole, so sind auch von der Glycolsäure Polyglycolsäuren bekannt, z. B. Diglycolsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche neben

der Glycolsäure bei ihrer Darstellung aus Monochloressigsäure entstehen.

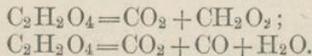
Die Glycolsäure bildet auch ein eigenthümliches Anhydrid, das Glycolid  $C_4H_4O_4 = O \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \quad CO \\ CO \quad CH_2 \end{array} \right\rangle O$ , ein weisses amorphes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycolsäure sich zurück verwandelt.

Von dem Aethan leiten sich ferner noch zwei aldehydartige Körper her (ausser dem gewöhnlichen Aldehyd):  $CHO \cdot CHO$  Glyoxal und  $CHO \cdot COOH$  Glyoxylsäure. Endlich leitet sich vom Aethan durch vollständige Hydroxylierung aller Wasserstoffatome her die

**Oxalsäure**, Kleesäure, *Acidum oxalicum*,  $COOH \cdot COOH$  oder  $C_2H_2O_4$ . Die Oxalsäure ist eine zweibasische Säure, denn sie enthält zwei Carboxyle.

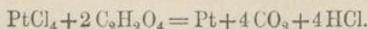
Die Oxalsäure kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet als Natrium-, Kalium- oder Calciumsalz, im Thierkörper als Calciumsalz vor. Sie entsteht durch Oxydation sehr vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich der Fette, Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Gummi, Holzfaser) und wird aus Sägemehl durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydrat im Grossen dargestellt.

Die Oxalsäure krystallisirt in grossen wasserhellen Krystallen des monosymmetrischen Systems mit 2 Molecülen Krystallwasser:  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ , welche sie bei  $100^\circ$  verliert. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wirkt giftig. Beim vorsichtigen Erhitzen auf  $150^\circ$  sublimirt sie, bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich zum Theil in Kohlensäure und Ameisensäure, zum Theil in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser:



Vollständig erleidet sie die erstere Zersetzung beim Erwärmen mit Glycerin (s. S. 31), die letztere beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Oxalsäure wirkt reducirend, so verwandelt sie Goldchlorid und Platinchlorid in die Metalle, indem sie selbst in Kohlensäure übergeht:



ebenso reducirt sie Braunstein zu Manganoxydulsalz, entfärbt Chamaeleonlösung etc.

Die Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen, saure, in welchen ein H, und neutrale, in denen beide H durch Metalle vertreten sind. Auch Doppelsalze sind bekannt.

Von Wichtigkeit sind: das saure oxalsaure Kalium, Kleesalz, C<sub>2</sub>HKO<sub>4</sub>, wenig löslich in kaltem Wasser; das saure oxalsaure Ammonium, C<sub>2</sub>H(NH<sub>4</sub>)O<sub>4</sub>, welches beim Erhitzen Wasser abspaltet und Oxaminsäure giebt, COOH·CO(NH<sub>2</sub>), und das neutrale Ammoniumsalz, C<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, welches beim Erhitzen in gleicher Weise Oxamid giebt, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CO(NH<sub>2</sub>). Endlich das Kalksalz (C<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O), welches in Wasser vollkommen unlöslich ist und sowohl als Erkennungsmittel für Oxalsäure, als auch zur Abscheidung derselben dient. Die Oxalate des Silbers und Quecksilbers zersetzen sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion in Metall und Kohlensäure.

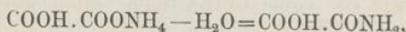
Die Oxalsäure bildet zwei Reihen Aether:

Methyloxalsäure  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COO}(\text{CH}_3) \end{array}$ , und Oxalsäuremethyläther  $\begin{array}{c} \text{COO}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{COO}(\text{CH}_3) \end{array}$ , letzterer ein fester, bei 51° schmelzender, bei 162° siedender Körper, welcher zur Reindarstellung des Methylalkohols dient.

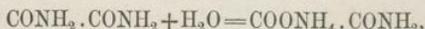
Aethyloxalsäure COOH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und Oxalsäureäthyläther COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: letzterer eine bei 186° siedende, durch Wasser allmählich in Oxalsäure und Alkohol zersetzbare Flüssigkeit.

Die Oxalsäure bildet ferner zwei Amidosubstitutionsproducte, die Oxaminsäure und das Oxamid.

Oxaminsäure COOH·CONH<sub>2</sub>, durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniums zu erhalten:

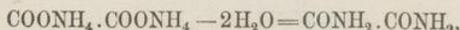


oder durch Kochen des Oxamids mit wässrigem Ammoniak, wobei das Ammoniumsalz der Aminsäure entsteht:

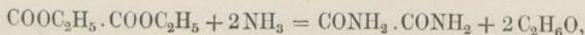


ist ein weisses krystallinisches Pulver.

Oxamid CONH<sub>2</sub>·CONH<sub>2</sub>, durch Destillation des neutralen oxalsauren Ammoniums:

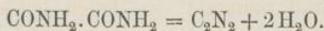


oder aus Oxalsäureäther und wässrigem Ammoniak darstellbar:



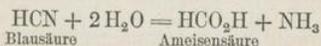
stellt ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver dar.

Mit Phosphorsäureanhydrid auf 150° erhitzt, giebt es Cyan:



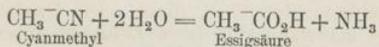
(Das Phosphorsäureanhydrid wirkt Wasser entziehend, weil es das Bestreben hat, sich in Phosphorsäure zu verwandeln.)

Das Cyan kann ebenso als das Nitril der Oxalsäure betrachtet werden, wie die Blausäure als Nitril der Ameisensäure, oder das Cyanmethyl als Nitril der Essigsäure. Unter Wasseraufnahme verwandeln sich ja alle Nitrile in die entsprechenden Säuren:



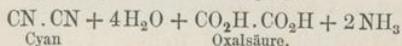
Blausäure

Ameisensäure



Cyanmethyl

Essigsäure



Cyan

Oxalsäure.

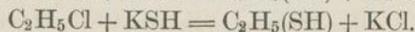
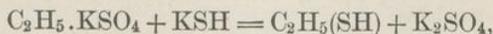
Wie man aus Oxalsäureäther und Ammoniak Oxamid erhält, so erhält man aus Oxalsäureäther und den Aminbasen substituirte Oxamide, so z. B. mit Aethylamin das Diäthyloxamid etc.

Durch Phosphorpentachlorid wird das Oxamid in die sehr leicht zersetzbare Verbindung  $\text{CCl}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CCl}_2\text{NH}_2$  übergeführt, welche unter HCl Abspaltung zunächst in  $\text{CCl}=\text{NH} \cdot \text{CCl}=\text{NH}$ , dann in  $\text{CN} \cdot \text{CN}$  übergeht. Wählt man statt des Oxamids Dimethyloxamid  $\text{CONHCH}_3 \cdot \text{CONHCH}_3$  oder Diäthyloxamid, so erhält man durch Abspaltung von 3HCl aus den zuerst entstandenen Chlorverbindungen die Basen Chloroxalmethylin  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2$  und Chloroxaläthylin  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$ .

### Sulfosubstitutionsproducte des Aethans.

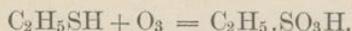
Die geschwefelten Abkömmlinge des Aethans sind nicht so zahlreich, wie die sauerstoffhaltigen, auch werden wir bei ihrer geringeren Wichtigkeit nur wenige von den bekannten hier aufführen.

Aethylmercaptan,  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{SH})$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ , entsprechend dem Aethylalkohol, ist durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium oder Aethylchlorid mit Kaliumsulfhydrat KHS darzustellen:



Es ist eine farblose, höchst widrig riechende, bei 36°

siedende Flüssigkeit, ist wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether und wird durch rauchende Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt:

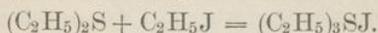


Destillirt man äthylschwefelsaures Kalium mit Schwefelkalium K<sub>2</sub>S, so erhält man

Aethylsulfid, Schwefeläthyl, (CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S oder C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S (dem Aether entsprechend). Farblose, knoblauchartig riechende, bei 91° siedende Flüssigkeit, welche durch rauchende Salpetersäure zu Diäthylsulfon (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> oxydirt wird.

Die Oxydation der Mercaptane zu Sulfonsäuren und der Sulfide zu Sulfonen haben wir bei dem Methylmercaptan (S. 37) kennen gelernt.

Das Aethylsulfid vereinigt sich direct mit Jodäthyl:



Die Constitution dieser Verbindung ist  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \rangle \text{S} \langle \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{J} \end{matrix}$  und ist das Jodid einer eigenthümlichen Base (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>S(OH) welche mit Säuren gerade so wie Kaliumhydrat unter Wasserabspaltung Salze bildet. Diese Verbindungen, in welchen der Schwefel als vierwerthiges Element auftritt, heissen Sulfinverbindungen, die von uns erwähnte Triäthylsulfinjodid etc.

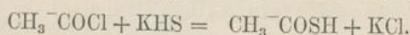
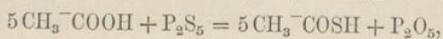
Destillirt man äthylschwefelsaures Kalium mit Kaliumbisulfid, so erhält man das

Aethylbisulfid, Zweifach Schwefeläthyl  $\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S} \end{matrix}$  oder C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>. Ihm entspricht keine Sauerstoffverbindung. Es ist dem Aethylsulfid ähnlich und siedet bei 151°.

Sulfaldehyd, CH<sub>3</sub>-CHS oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S, entsprechend dem Aldehyd. Er entsteht, wenn durch Aldehyd Schwefelwasserstoff geleitet wird. Zuerst bildet sich ein Oel, das durch Säuren zersetzt den Sulfaldehyd liefert. Er ist ein weisser, krystallinischer Körper, dem die Formel 3C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>3</sub>

zukommt, so dass er eigentlich dem Paraldehyd  $C_6H_{12}O_3$  entspricht.

Thiacetsäure,  $CH_3COSH$  oder  $C_2H_4SO$ , entsprechend der Essigsäure. Phosphorpentasulfid,  $P_2S_5$ , und Essigsäure, oder Acetylchlorid,  $C_2H_3OCl$ , und Kaliumsulfhydrat,  $KHS$ , geben diese Säure:



Farblose, nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff zugleich riechende, bei  $93^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche Salze und Aether bildet.

Durch Einwirkung von  $P_2S_5$  auf Essigsäureanhydrid entsteht Thiacetsäureanhydrid  $(CH_3CO)_2S$ , eine farblose, bei  $121^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Endlich ist noch zu erwähnen die durch Einwirkung von schwefligsaurem Natrium oder Ammonium auf Jodäthyl zu erhaltende Aethylsulfonsäure,  $C_2H_5SO_3H$ , deren Salze gut bekannt sind. Sie ist identisch mit der durch Oxydation des Mercaptans erhaltenen.

### Nitrogensubstitutionsproducte des Aethans\*).

Aethylamin,  $C_2H_5(NH_2)$  oder  $C_2H_7N$ , aus Jodäthyl und Ammoniak oder aus Cyansäureäthyläther und Kalilauge darstellbar, ist eine farblose, ammoniakalisch riechende, bei  $18^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet.

Diäthylamin,  $(C_2H_5)_2NH$  oder  $C_4H_{11}N$ , aus Jodäthyl und Ammoniak darstellbar, siedet bei  $57^\circ$ .

Triäthylamin,  $(C_2H_5)_3N$  oder  $C_6H_{15}N$ , in gleicher Weise zu erhalten, siedet bei  $96^\circ$ .

Teträthylammoniumjodid,  $(C_2H_5)_4NJ$ , das Endproduct der Reaction von Ammoniak auf Jodäthyl, ist eine weisse Krystallmasse. Durch feuchtes Silberoxyd erhält man aus dem Jodid

\*) Wir müssen überall auf die entsprechenden Methylverbindungen verweisen, um die theoretischen Deductionen nicht zu häufig zu wiederholen.

Teträthylammoniumhydrat, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N.OH, eine dem Kaliumhydrat KOH ähnliche Base.

Durch Einwirkung von Aethylenchlorid, CH<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>Cl, auf Ammoniak entstehen analoge Verbindungen:

Aethylendiamin CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>) oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,

Diäthylendiamin (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>,

Triäthylendiamin (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

Es sind Flüssigkeiten von basischem Charakter.

Das Glycolchlorhydrin vereinigt sich mit Ammoniak und Aminen, namentlich aber mit tertiären Aminbasen zu substituirten Ammoniumverbindungen, von denen die Verbindung mit Trimethylamin hervorzuheben ist: CH<sub>2</sub>(OH).CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl, Trimethyl-oxäthylammoniumchlorid. Das Hydrat CH<sub>2</sub>(OH).CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH, ist auch in der Galle aufgefunden und ausserdem durch Einwirkung von Alkalien auf das im weissen Senfsamen vorkommende Sinapin erhalten worden und heisst Cholin oder Sinkalin. Es ist eine stark basische Verbindung, welche durch Jodwasserstoffsäure in CH<sub>2</sub>J.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>J, Trimethyljodäthylammoniumjodid, übergeführt wird. Behandelt man dieses Jodid mit feuchtem Sil-

beroxyd, so entsteht Jodsilber und das Oxyd  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ , welches auch aus der Gehirnsubstanz erhalten und Neurin genannt worden ist. Durch Oxydation von Cholin oder Neurin entsteht endlich

das Oxynurin  $\begin{array}{c} \text{CO}^-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ , welches in der Runkelrübe (Beta vulgaris) vorkommt, Betain heisst, und auch durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Trimethylamin erhalten werden kann.

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodäthyl entsteht Nitroäthan, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (isomer dem Salpetrigsäure-Aethyläther), eine bei 112° siedende Flüssigkeit.

Von den anderen Verbindungen, welche der C<sub>2</sub> Gruppe angehören, erwähnen wir nur noch, indem wir auf die Derivate des Grubengases verweisen:

Aethylphosphin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub>, Siedep. 25°.

Diäthylphosphin, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH, Siedep. 85°.

Triäthylphosphin, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, Siedep. 127°.

Alle drei wie die entsprechenden Methylverbindungen zu erhalten. Sie können leicht oxydirt werden. Das Aethylphosphin zu Aethylphosphinsäure, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PO(OH)<sub>2</sub>, das Diäthylphosphin

zu Diäthylphosphinsäure,  $(C_2H_5)_2PO(OH)$ , und das Triäthylphosphin zu Triäthylphosphinoxyd,  $(C_2H_5)_3PO$ .

Triäthylarsin,  $(C_2H_5)_3As$ , bei  $140^\circ$  siedende, an der Luft rauchende und beim Erwärmen an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

Triäthylstibin,  $(C_2H_5)_3Sb$ , bei  $158^\circ$  siedende, an der Luft rauchende und dann sich entzündende Flüssigkeit.

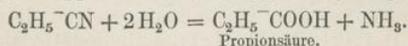
Zinkäthyl,  $(C_2H_5)_2Zn$ , bei  $118^\circ$  siedende und sofort an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

Quecksilberäthyl,  $(C_2H_5)_2Hg$ , bei  $159^\circ$  siedende, äusserst giftige Flüssigkeit.

Alle in analogen Reactionen wie die Methylverbindungen zu erhalten.

Endlich einige zusammengesetzte Aether:

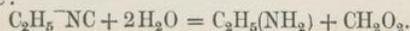
Cyanäthyl,  $C_2H_5^-CN$ , zu erhalten aus äthylschwefelsaurem Kalium und Cyankalium. Aetherisch riechende Flüssigkeit, welche bei  $98^\circ$  siedet und sich durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak und Propionsäure zersetzt; es ist also die Brücke, um von der  $C_2$  Gruppe in die  $C_3$  Gruppe zu gelangen:



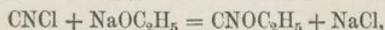
Es heisst deshalb Propionitril.

Es vereinigt sich mit Salzsäure und Alkohol zu salzsaurem Propionimidoäther  $CH_3.C(NH)OC_2H_5.HCl$ , aus welchem durch Ammoniak das salzsaure Propionamidin  $CH_3.C(NH)NH_2.HCl$  erhalten wird.

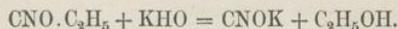
Isocyanäthyl,  $C_2H_5^-NC$ , zu erhalten aus Jodäthyl und Cyan Silber. Widerlich bitter riechende Flüssigkeit, welche bei  $79^\circ$  siedet. Es zerlegt sich durch Säuren sofort in Aethylamin und Ameisensäure:



Cyansäure-Aethyläther,  $CNO^-C_2H_5$ , erhalten aus Chlorcyan und Natriumalkoholat:



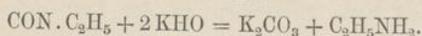
ist eine nicht ohne Zersetzung destillirbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Kaliumhydrat in Kaliumcyanat und Alkohol sich zersetzt:



Isocyansäure-Aethyläther,  $CON^-C_2H_5$ , erhalten durch trockene Destillation von cyansaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium. Farblose Flüssigkeit mit starkem, die Augen reizendem Geruch, bei  $60^\circ$  siedend. Mit ihm zugleich entsteht der

Cyanursäure-Aethyläther,  $C_3O_3N_3.(C_2H_5)_3$ ; grosse bei  $85^\circ$

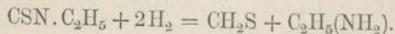
schmelzende Krystalle, die bei 276° sieden. Mit Kali gekocht zerfällt sowohl der Isoeyansäureäther wie der Cyanursäureäther in Aethylamin und kohlenstoffsaures Kalium:



Sulfocyanäthyl, CNS.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Erhalten durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Sulfoeyankalium. Unangenehm riechende, bei 146° siedende Flüssigkeit. Mit nascirendem Wasserstoff giebt es Blausäure und Aethylmercaptan:



Aethylsenföl, CSN.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Erhalten wie das Methylsenföl, ist eine farblose, nach Senföl riechende, bei 134° siedende Flüssigkeit. Mit nascirendem Wasserstoff giebt es Aethylamin und Methylsulfaldehyd:



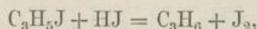
## C<sub>3</sub> Gruppe. Propylverbindungen.

Alle Verbindungen, welche drei an einander haftende Kohlenstoffe enthalten, leiten sich von dem Kohlenwasserstoff CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> her, dem Propylwasserstoff oder Propan her. Die Mannigfaltigkeit der Derivate und die Zahl der Isomeren ist natürlich in dieser Reihe schon bedeutend grösser, als in der Aethanreihe, doch werden nur die wichtigsten unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen können, da die meisten hier nicht angeführten Verbindungen leicht aus den Derivaten des Aethans und des Methans abgeleitet werden können.

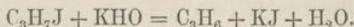
Sobald im Propan ein Wasserstoffatom durch ein anderes einwerthiges Atom oder eine Atomgruppe ersetzt wird, können schon zwei isomere Verbindungen entstehen. Es ist nämlich nicht gleichgültig, ob das eintretende Atom den Wasserstoff eines der beiden CH<sub>3</sub> oder des CH<sub>2</sub> ersetzt.

Man nennt die Verbindungen, bei welchen der Austausch in der CH<sub>3</sub> Gruppe stattgefunden hat, Propylverbindungen, z. B. CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl Propylchlorid, diejenigen dagegen, bei welchen das CH<sub>2</sub> verändert worden ist, Isopropylverbindungen, z. B. CH<sub>3</sub>.CHCl.CH<sub>3</sub> Isopropylchlorid.

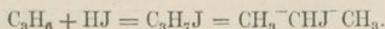
Der Propylwasserstoff oder das Propan ist wenig gekannt. Zunächst leitet sich davon ab Propylen CH<sub>3</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, welches durch Erhitzen von Allyljodid C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>J mit Jodwasserstoffsäure:



ferner von Isopropyljodid mit Kalilauge entsteht:

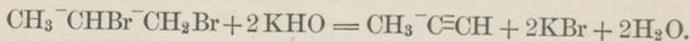


Das Propylen ist ein Gas, welches sich mit Jodwasserstoffsäure zu Isopropyljodid vereinigt:



Ferner ist ein dem Acetylen entsprechender Kohlenwasserstoff der C<sub>3</sub> Gruppe bekannt, das

Allylen CH<sub>3</sub>-C≡CH oder C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, welches beim Kochen von Propylenbromid CH<sub>3</sub>-CHBr-CH<sub>2</sub>Br mit alkoholischer Kalilauge sich bildet:



Es ist ein farbloses Gas, welches wie das Acetylen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder von Silbernitrat explodirende Niederschläge erzeugt. Es vereinigt sich mit Brom zu den zwei Verbindungen Allylendibromid CH<sub>3</sub>-CBr=CHBr u. Allylentetrabromid: CH<sub>3</sub>-CBr<sub>2</sub>-CHBr<sub>2</sub>.

Propylchlorid CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl. Farblose, bei 46° siedende Flüssigkeit. Aus dem normalen Propylalkohol durch gasförmige Salzsäure erhalten.

Isopropylchlorid CH<sub>3</sub>-CHCl-CH<sub>3</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl. Aus dem Isopropylalkohol erhalten. Siedet bei 37°. Beide sind dem Isopropylchlorid, dem Aethylchlorid ähnliche Flüssigkeiten.

Propylbromid, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Br oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br. Siedep. 71°.

Isopropylbromid, CH<sub>3</sub>-CHBr-CH<sub>3</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br. Siedep. 61°.

Beide, aus den entsprechenden Alkoholen durch gasförmige Bromwasserstoffsäure zu erhalten, gleichen vollkommen dem Aethylbromid.

Propyljodid, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>J oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J. Sdp. 102°.

Isopropyljodid, CH<sub>3</sub>-CHJ-CH<sub>3</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J. Sdp. 89°.

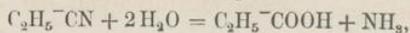
Beide, aus den entsprechenden Alkoholen durch gasförmige Jodwasserstoffsäure erhalten, sind dem Jodäthyl ähnliche, farblose und angenehm riechende Flüssigkeiten.

Propylenchlorid, CH<sub>3</sub>-CHCl-CH<sub>2</sub>Cl oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, entsteht, wenn Propylen und Chlor zusammentreffen. Es siedet bei 97°.

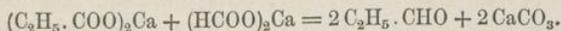
Der Theorie nach sind vier Dichlorsubstitute des Propylwasserstoffs möglich: 1) CH<sub>3</sub>-CHCl-CH<sub>2</sub>Cl (Sdp. 97°); 2) CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl (Siedep. 117°); 3) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHCl<sub>2</sub> (Siedep. 85°); 4) CH<sub>3</sub>-CCl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (Sdp. 70°); alle vier C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> zusammengesetzt.

**Propylalkohol**, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(OH) oder C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O. Er kommt in geringer Menge unter den Gährungsproducten des Zuckers, also im Rohspiritus, vor.

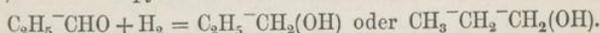
Er ist ferner synthetisch auf folgendem Wege aus dem Cyanäthyl dargestellt worden. Das Cyanäthyl wurde durch Kochen mit Kalilauge in Propionsäure übergeführt:



die Propionsäure in ihr Kalksalz verwandelt und der bei 100° gut getrocknete propionsaure Kalk mit trockenem Ameisensäurem Kalk der Destillation unterworfen:



Man erhielt so den Aldehyd der C<sub>3</sub> Gruppe, den Propionaldehyd, welcher durch Natriumamalgam, d. h. durch nascirenden Wasserstoff, in den Propylalkohol verwandelt wurde:

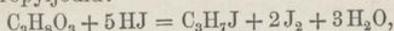


Der Propylalkohol ist eine angenehm alkoholisch riechende, mit Wasser mischbare, bei 98° siedende Flüssigkeit.

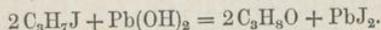
In allen seinen Reactionen verhält sich der Propylalkohol, ebenso wie der gleich zu erwähnende Isopropylalkohol, analog dem Aethyl- und Methylalkohol. Die Halogensubstitute, die Aether und zusammengesetzten Aether beider Alkohole werden auf dieselbe Weise dargestellt wie die entsprechenden Derivate der C<sub>2</sub>-Gruppe aus dem Aethylalkohol.

**Isopropylalkohol**, CH<sub>3</sub>·CH(OH)·CH<sub>3</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O. Er entsteht gleichfalls in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers und findet sich daher im Rohspiritus. Er wird gewöhnlich künstlich dargestellt:

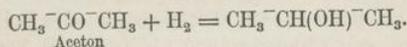
1) Man erhitzt Glycerin, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, mit Jodwasserstoffsäure und erhält so Isopropyljodid:



welches mit Bleihydrat und Wasser gekocht Isopropylalkohol liefert:



2) durch Reduction des Acetons C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O mittelst Natriumamalgam:



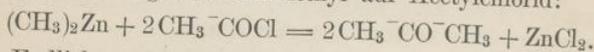
Er ist eine dem normalen Propylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit, siedet jedoch schon bei 83°.

Durch Oxydation des normalen Propylalkohols erhält man den Propionaldehyd, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHO, und die Propionsäure, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH; durch Oxydation des Isopropylalkohols dagegen erhält man zunächst Aceton, CH<sub>3</sub>·CO·CH<sub>3</sub>, bei weiterer Oxydation wird das Molecül gespalten, und man erhält Ameisensäure und Essigsäure, oder vielmehr bei der leichten Oxydirbarkeit der Ameisensäure:

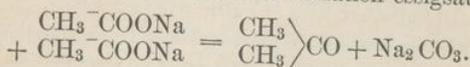
Kohlensäure und Essigsäure. Es ist also die Oxydirung des Alkohols, welche den sicheren Aufschluss giebt, ob das OH an einem ursprünglichen CH<sub>3</sub> oder einem CH<sub>2</sub> sich befindet.

Das erste Oxydationsproduct des Propylalkohols ist der Propionaldehyd, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHO oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. Ausser durch Oxydation des Propylalkohols kann er durch Destillation eines Salzes der Propionsäure mit einem Salz der Ameisensäure erhalten werden. Er ist eine farblose, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit von erstickendem, aldehydartigem Geruch, siedet bei 49°, reducirt Silberlösung und oxydirt sich schon an der Luft zu Propionsäure.

Das erste Oxydationsproduct des Isopropylalkohols ist das **Aceton**, Dimethylketon, CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. Das Aceton entsteht bei der trockenen Destillation mancher organischen Stoffe, des Zuckers, der Weinsäure etc. und bildet einen Bestandtheil der Destillationsproducte des Holzes, ist daher im rohen Holzgeist enthalten. Es entsteht ferner durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid:

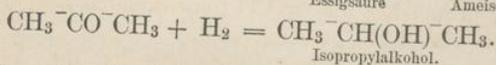
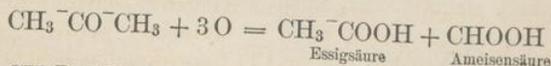


Endlich entsteht es, und das ist die vorzüglichste Darstellungsmethode, durch trockene Destillation essigsaurer Salze:



Es ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende, bei 56° siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit.

Durch Oxydation geht das Aceton, wie schon erwähnt, in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) über, durch Reduction (mit Natriumamalgam in wässriger Lösung) in Isopropylalkohol:



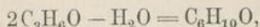
Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen.

Im Aceton lässt sich für Wasserstoff Chlor substituiren, und zwar durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Aceton:

- $C_3H_6O$  Aceton,  
 $C_3H_5ClO$  Monochloraceton, farblose, zu Thränen reizende, bei 119° siedende Flüssigkeit.  
 $C_3H_4Cl_2O$  Dichloraceton, bei 120° siedend. Ihre Constitution ist  $CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Die ihr isomere Verbindung, symmetrisches Dichloraceton,  $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$  bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 43° und siedet bei 172–174°.  
 $C_3H_3Cl_3O$  Trichloraceton,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$ , siedet bei 170–172°.  
 $C_3H_2Cl_4O$  Tetrachloraceton,  
 $C_3HCl_5O$  Pentachloraceton, siedet bei 190°.  
 $C_3Cl_6O$  Perchloraceton, siedet bei 200°.

Es sind farblose Flüssigkeiten von heftigem Geruch. Die höher gechlorten Acetone, Trichloraceton etc., vereinigen sich mit Wasser zu krystallisirenden Hydraten.

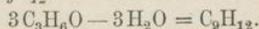
Durch gasförmige Salzsäure oder concentrirte Schwefelsäure wird das Aceton condensirt, d. h. es vereinigen sich mehrere Molecüle unter Abspaltung von Wasser zu einem Molecüle. Hervorzuheben sind: Mesityloxyd,  $C_6H_{10}O$  (farblose, bei 130° siedende Flüssigkeit):



Phoron,  $C_9H_{14}O$  (bei 28° schmelzende und bei 196° siedende Krystalle):



und Mesitylen,  $C_9H_{12}$ :



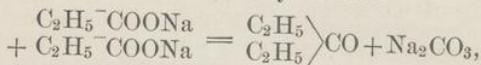
Dem Mesitylen werden wir bei den sog. aromatischen Körpern noch begegnen.

In gleicher Weise findet durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Aceton mit einem Aldehyd unter Wasserabspaltung Condensation statt, z. B.  $CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = CH_3 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$ .

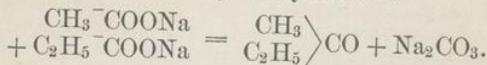
Wie die Bezeichnung des Acetons als Dimethylketon vorhersehen lässt, können ähnliche Körper, „Ketone“, auch erhalten werden, in denen statt der Methylene zwei andere und selbst unter einander verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten sind. Das Aceton kann ja betrachtet werden als eine Verbindung, in welcher die am CO freiwirkenden beiden Affinitäten durch zwei  $CH_3$  gesättigt sind.

Auch ist unter den Darstellungsmethoden des Acetons schon eine angegeben, welche sich leicht variiren lässt, um solche „gemischte Ketone“ zu erhalten. Zinkmethyl und Chloracetyl geben Aceton, Zinkäthyl und Chloracetyl geben natürlich Methyläthylketon,  $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , Zinkäthyl

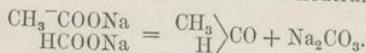
und Chlorpropionyl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>COCl geben Diäthylketon, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>CO<sup>-</sup>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. s. f. Aber noch auf anderem Wege ist die Möglichkeit gegeben, solche gemischte Ketone zu erhalten, wie überhaupt Ketone höherer Ordnung. So wie man durch Destillation eines essigsuren Salzes Aceton erhält, erhält man durch Destillation eines Salzes einer höher constituirten Säure ein Keton höherer Ordnung, z. B. durch Destillation eines propionsuren Salzes Diäthylketon:



ferner durch Destillation eines Gemenges von essigsurem und propionsurem Salze Methyläthylketon:

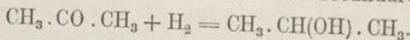


Nimmt man nun statt des essigsuren Salzes ein Ameisensaures Salz, so erhält man den Aldehyd der betreffenden Säure, da alsdann von den zwei freien Affinitäten des CO die eine durch einen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch H neutralisirt wird:

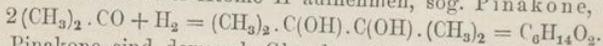


Die Verbindung  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \rangle \text{CO}$  ist aber, wie man leicht sieht, nichts anderes als CH<sub>3</sub><sup>-</sup>COH, d. h. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, Aldehyd. Auf dieser Methode beruht die Darstellung mancher Aldehyde höherer Ordnung. Es sind demnach die Ketone Aldehyde, in welchen das H des COH durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht ist.

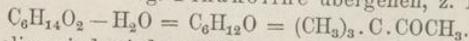
Die Ketone werden ebenso wie die Aldehyde durch Natriumamalgam reducirt und liefern hierbei stets secundäre Alkohole:



Als Zwischenproducte bei der Reduction entstehen, indem je zwei Mol. des Ketons zwei Atome H aufnehmen, sog. Pinakone, z. B.



Die Pinakone sind demnach Glycole. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei der Behandlung mit Säuren leicht 1 Mol. H<sub>2</sub>O abspalten und in die sog. Pinakoline übergehen, z. B.



Die Pinakoline sind wiederum Ketone; das aus dem Aceton zu erhaltende Pinakolin Tertiärbutyl-Methylketon.

Die Ketone vereinigen sich wie die Aldehyde mit Blausäure zu Cyanverbindungen:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} + \text{HCN} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array}$ , ferner mit sauren

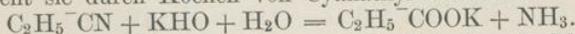
schwefligsauren Alkalien zu meist schwer löslichen krystallinischen Verbindungen, z. B.  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} + \text{NaHSO}_3 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ .

Endlich setzen sich die Ketone ebenso wie die Aldehyde in der Weise um, dass statt des O die Oximidogruppe  $\text{N}(\text{OH})$  eintritt, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Diese Verbindungen, Acetoxime genannt (die vom Aceton selbst sich herleiten heisst Dimethylacetoxim), zeichnen sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und sind unzersetzt destillirbar.

Dagegen unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihre geringe Oxydationsfähigkeit, nur durch starke Oxydationsmittel werden sie angegriffen. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung geben sie keinen Silberspiegel.

Bei der Oxydation zerfallen die Ketone in zwei Säuren niederer Kohlenstoffreihen, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 3\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{CHOOH}$ . Hierbei bleibt die CO-Gruppe regelmässig in Verbindung mit dem niedrigeren Kohlenwasserstoffrest, z. B.  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ .

**Propionsäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ . Sie ist das zweite Oxydationsproduct des normalen Propylalkohols und kann durch Oxydation desselben erhalten werden. Ferner entsteht sie durch Kochen von Cyanäthyl mit Kali:



Auch als in der Natur vorkommend (im Schweiss, im Magensaft, in den Blüthen der Schafgarbe) ist sie nachgewiesen worden. Sie ist eine bei  $140^\circ$  destillirende Flüssigkeit, von scharfem, der Essigsäure ähnlichem Geruch. Sie ist mit Wasser mischbar, lässt sich aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser daraus abscheiden und schwimmt als ein Oel darauf. Daher ist ihr Name (erste fette Säure) abgeleitet und auf die anderen Verbindungen dieser Reihe übertragen worden.

Man hat chlorirte, bromirte etc. Substitutionsproducte daraus dargestellt, ferner das Anhydrid  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ , das Chlorpropionyl,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ , viele Salze, die Aether etc., deren Eigenschaften sich leicht aus denen der entsprechenden Acetylverbindungen ergeben.

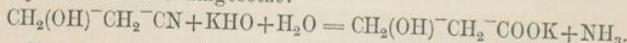
**Propylglycol**. Es giebt zwei isomere Glycole des Propyls, 1)  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ , 2)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ .

Das erste Glycol ist das normale Propylglycol, das andere das Isopropylglycol. Das erste siedet bei  $216^\circ$ , das zweite bei  $186^\circ$ . Beide sind ölartige Flüssigkeiten, und von beiden sind die Chlorhydrine, die Acetate etc. dargestellt worden.

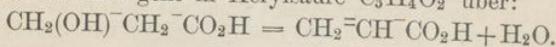
Durch Oxydation entsteht aus dem normalen Propylglycol die normale

Propylglycolsäure, Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . Dieselbe ist ein Syrup, welcher der gleich zu beschreibenden gewöhnlichen Milchsäure sehr ähnlich ist; jedoch sind ihre Salze von denen der Milchsäure verschieden. Sie lässt sich synthetisch darstellen.

Aethylenglycol,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ , wird durch Salzsäure in Aethylenglycolchlorhydrat (Glycolchlorhydrin),  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ , übergeführt, dieses durch Cyankalium in das Cyanid,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$ , verwandelt, und endlich das Cyanid durch Kochen mit Kali in die Aethylenmilchsäure umgesetzt:



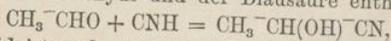
Die Aethylenmilchsäure ist als Glycolsäure sowohl Alkohol wie Säure. Durch Oxydation geht der alkoholische Theil  $\text{CH}_2(\text{OH})$  in Carboxyl  $\text{CO}(\text{OH})$  über, und man erhält  $\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}(\text{OH})$  Malonsäure. Beim Erhitzen spaltet sie  $\text{H}_2\text{O}$  ab und geht in Acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  über:



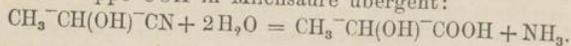
Durch Oxydation des Isopropylglycols erhält man die

Isopropylglycolsäure oder gewöhnliche **Milchsäure**, *acidum lacticum*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ . Die Milchsäure kommt in der sauren Milch und in manchen Pflanzenextracten vor, entsteht aus dem Zucker bei einer eigenthümlichen Gährung desselben, der sogenannten Milchsäuregährung, und ist daher in vielen sauren gegohrenen Flüssigkeiten enthalten (Sauerkraut etc.). Auch auf synthetischem Wege kann sie dargestellt werden.

Erwärmt man nämlich Aldehyd und Blausäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich zuerst ein Product, welches die Elemente des Aldehyds und der Blausäure enthält:



also ein Cyanid ist und als solches durch Austausch des Stickstoffs gegen die Gruppe OOH in Milchsäure übergeht:



Wie also die Aethylenmilchsäure aus dem Aethylenglycol sich bildet, so bildet die gewöhnliche Milchsäure sich aus

dem Aldehyd (d. h. aus dem hypothetischen Aethylidenglycol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ .

Man stellt sie dar, indem man Milchzucker mit faulem Käse, Kreide und Wasser einige Tage bei 30–35° stehen lässt. Es entsteht milchsaurer Kalk, den man mit Schwefelsäure zerlegt.

Sie bildet einen Syrup von saurem Geschmack, ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung zunächst in Milchsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  ( $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ), und bei 260° in Lactid,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{O}^- \text{CO}$



Das Lactid bildet rhombische Tafeln, die bei 124.5° schmelzen, wenig in Wasser sich lösen und bei längerer Berührung damit in Milchsäure sich zurückverwandeln.

Von den Salzen der Milchsäure sind zu erwähnen:

Milchsaures Magnesium, *Magnesia lactica*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mg} + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Neutralisation von Milchsäure mit Magnesiumcarbonat darstellbar, bildet kleine, bitter schmeckende, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle.

Milchsaures Zink, *Zincum lacticum*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$ , ebenfalls durch Neutralisation von Milchsäure mit Zinkcarbonat zu erhalten, bildet nadelförmige, in kaltem Wasser schwer (in 58 Thln.) lösliche Krystalle.

Milchsaures Eisen, *Ferrum lacticum*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O}$ , bildet ein gelbgrünes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver.

Beide isomere Milchsäuren sind, wie bereits bei der Aethylenmilchsäure angedeutet worden ist, als Homologe der Aethylglycolsäure zum Theil Alkohol, zum Theil Säure und zeigen deshalb dieselben Eigenthümlichkeiten, wie die Aethylglycolsäure. Sie bilden also Aethersäuren (Aethylmilchsäure),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ , und zusammengesetzte Aether (Milchsäureäther),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , ferner Aminsäuren (Lactaminsäure oder Alanin, wenn das  $\text{NH}_2$  das alkoholische Hydroxyl ersetzt), und Amide (Lactamid, wenn  $\text{NH}_2$  das Hydroxyl des  $\text{COOH}$  ersetzt).

In den beiden Milchsäuren tritt die Verschiedenheit ausser in den Oxydationsproducten (die Aethylenmilchsäure oxydirt sich zu Malonsäure:  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ , die gewöhnliche Milchsäure zunächst zu Brenztraubensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ , welche aber sofort zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt wird), noch am Hervorstechendsten in den Zinksalzen hervor. Das äthylenmilchsäure Zink krystallisirt mit  $4\text{H}_2\text{O}$  und ist in Wasser leicht löslich, das milchsäure Zink dagegen ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

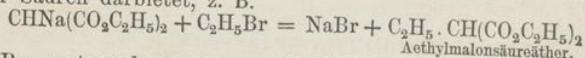
In dem Muskelsafte kommt eine Milchsäure vor, die sogenannte

Fleischmilchsäure, welche sich von der gewöhnlichen Milchsäure durch ihr Vermögen, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts zu drehen und durch ihr Zinksalz, welches mit 2H<sub>2</sub>O krystallisirt und leicht in Wasser löslich ist, unterscheidet. Sie ist eine eigenthümliche Modification der Gährungsmilchsäure.

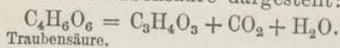
Malonsäure, COOH·CH<sub>2</sub>·COOH oder C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Sie ist das Oxydationsproduct der Aethylenmilchsäure, wird aber aus der Cyanessigsäure CH<sub>2</sub>(CN)·CO<sub>2</sub>H dargestellt.

Man führt Monochloressigsäure durch Cyankalium in Cyanessigsäure und diese durch Kochen mit Kali in Malonsäure über. Sie ist ein krystallisirender, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper, der bei 132° schmilzt und in höherer Temperatur sich zu Kohlensäure und Essigsäure zersetzt. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale.

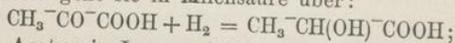
Ihr Aethyläther CH<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> vermag ebenso wie der Acetessigäther 1 Atom Natrium aufzulösen und eine Verbindung zu liefern, die mit den Chloriden, Bromiden etc. leicht sich umsetzt und einen bequemen Weg zur Synthese complicirter zweibasischer Säuren darbietet, z. B.



Brenztraubensäure, CH<sub>3</sub>·CO·COOH oder C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, wird durch Destillation der Traubensäure dargestellt:



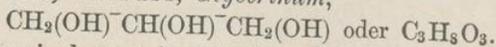
Sie entsteht auch durch Zersetzung des Acetylcyanids CH<sub>3</sub>·CO·CN mit Salzsäure und ist eine farblose, stechend riechende, bei 165° unter theilweiser Zersetzung siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit. Sie ist einbasisch. Durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Milchsäure über:



ebenso wie Aceton in Isopropylalkohol.

Wir haben bis jetzt nur diejenigen Oxydationsproducte des Propans betrachtet, in welchen der Wasserstoff eines oder zweier Kohlenstoffatome oxydirt war. Findet diese Oxydation in allen drei Kohlenstoffatomen statt, so erhalten wir zuerst das Glycerin.

**Glycerin**, Oelsüss, *Glycerinum*,



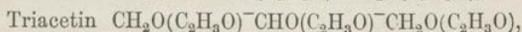
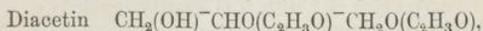
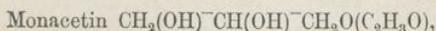
Das Glycerin kommt in fast allen vegetabilischen und anima-

lischen Fetten und Oelen vor. Die Fette und Oele sind nämlich die zusammengesetzten Aether des Glycerins mit einbasischen Säuren von hohem Kohlenstoffgehalt (Oelsäure, Stearinsäure etc.), in welchen alle drei Hydroxyl-Wasserstoffe des Glycerins durch diese Säurereste vertreten sind. Es bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers (ca. 3 Proc. des vergohrenen Zuckers).

Man stellt es fabrikmässig dar, indem man Fette mit überhitztem Wasserdampf zersetzt.

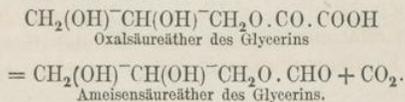
Es ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von 1.28 spec. Gew., besitzt einen süssen Geschmack und ist mit Wasser und Alkohol mischbar. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Es destillirt, wenn es ganz rein ist, ohne Zersetzung bei 290°, wenn es dagegen nicht vollständig rein ist, zersetzt es sich bei ca. 275° in Arolein (s. später) und Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es leicht destillirbar.

Das Glycerin vermag mit Säuren drei Reihen von Aethern zu bilden, weil es drei alkoholische Hydroxyle besitzt. Wir erwähnen nur die Essigäther des Glycerins, Acetine genannt:

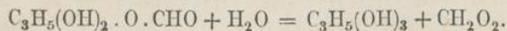


ferner die stearinsäuren und ölsäuren Aether, Stearine und Oleine, welche wir bei den Fetten zu erwähnen Gelegenheit haben werden. Wie mit den Säureresten zusammengesetzte Aether, so kann das Glycerin mit den Alkoholresten wirkliche Aether bilden, Monäthylglycerin, Diäthylglycerin, Triäthylglycerin u. s. f.

Ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure liefert bekanntlich bei 110° Ameisensäure. Diese Reaction beruht darauf, dass sich zuerst der primäre Oxalsäureäther des Glycerins bildet, welcher durch Erhitzen auf 110° unter Kohlensäureentwicklung in den Ameisensäureäther umgewandelt wird:

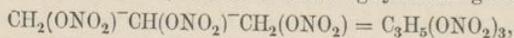


Der so entstandene Ameisensäureäther zerfällt seinerseits beim Kochen mit Wasser in Glycerin und Ameisensäure:



Tropft man Glycerin in ein abgekühltes Gemisch von concen-

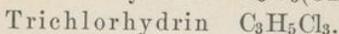
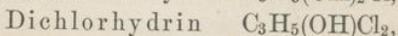
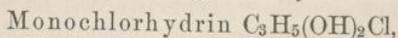
trirter Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht der Glycerin-salpetersäureäther, fälschlich Nitroglycerin genannt:



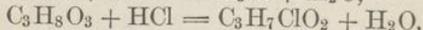
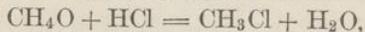
ein blassgelbes, leicht heftig explodirendes Oel, welches als Sprengmittel benutzt wird. Mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Infusorienerde (Kieselguhr) vermischt, führt es den Namen Dynamit.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt bildet das Glycerin die Glycerinschwefelsäure,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{HSO}_4$ , mit Phosphorsäureanhydrid die Glycerinphosphorsäure,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , welche auch durch Zersetzung des im Gehirn und Eidotter vorkommenden Lecithins (s. Eiweisskörper) entsteht.

Mit Salzsäure behandelt liefert das Glycerin je nach der Dauer der Einwirkung die sog. Chlorhydrine:



Man sieht leicht, dass dies dieselbe Reaction ist, welche Alkohole in Chloride verwandelt:



nur dass beim Glycerin die Reaction in drei Phasen verläuft, und man die drei Producte der Einwirkung isoliren kann.

Das Monochlorhydrin,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$ , entsteht durch Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem Glycerin. Es ist eine ölige, bei  $220^\circ$  siedende Flüssigkeit.

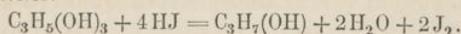
Das Dichlorhydrin,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ , entsteht in zwei Isomeren:  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  bei längerem Erhitzen mit Salzsäure. Die erstere Modification siedet bei  $172-173^\circ$ , die zweite bei  $182-183^\circ$ . Beide sind in Wasser schwer lösliche, angenehm riechende Flüssigkeiten. Durch Einwirkung von Kalilauge spalten sie HCl ab und liefern Epichlorhydrin,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ .

Das Trichlorhydrin,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ , entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin und ist eine dem Chloroform ähnlich riechende, bei  $158^\circ$  siedende Flüssigkeit.

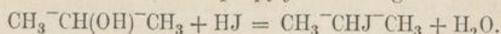
Den Chlorhydrinen entsprechen Bromhydrine, Chlorbromhydrine etc.

Digerirt man Glycerin mit Jodwasserstoffsäure, so wirkt diese rückwärts substituierend, d. h. reducirend, man erhält auf diese Weise Isopropyljodid,  $\text{CH}_3\text{CHJCH}_3$ .

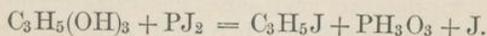
Die Jodwasserstoffsäure verwandelt zuerst das Glycerin in Isopropylalkohol:



Der Isopropylalkohol wird aber sofort durch weitere Wirkung der Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid übergeführt:



Vermischt man Glycerin mit zweifach Jodphosphor  $\text{PJ}_2$ , so entsteht unter starker Wärmeentwicklung Allyljodid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ , Propylen  $\text{C}_3\text{H}_6$  und Jod.



Wie vom Aethylenglycol Polyglycole bekannt sind, so kennt man auch sog. Polyglycerine, welche nichts anderes als Aether des Glycerins sind.

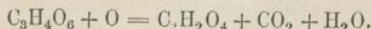
Bei vorsichtiger Oxydation geht das Glycerin in Glycerinsäure über.

Die Glycerinsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{---CH}(\text{OH})\text{---COOH}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$ , ist eine einbasische Säure, welche mit Metallen krystallisirbare Salze liefert. Die freie Säure krystallisirt nicht.

Als nächstes Oxydationsproduct des Glycerins könnte man die Tartronsäure betrachten, obwohl sie nicht aus dem Glycerin dargestellt worden ist.

Tartronsäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$ , ist aus der Nitroweinsäure (siehe später) erhalten worden und krystallisirt in grossen farblosen Prismen, welche bei  $150^\circ$  schmelzen, indem sie sich in Kohlensäure, Wasser und Glycolid  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzen. Endlich ist als letztes Oxydationsproduct des Glycerins zu betrachten

die Mesoxalsäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(\text{OH})_2.\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$ , welche aus der Dibrommalonsäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CBr}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , mittelst Silberoxyd erhalten worden ist. Sie krystallisirt in farblosen, leicht zerfliesslichen und krystallwasserhaltigen Säulen, ist zweibasisch, aber sehr unbeständig. Sie wird leicht zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt:



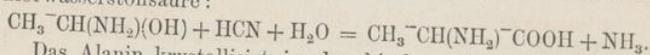
Von anderen Derivaten des Propans wollen wir nur noch wenige kurz erwähnen, da ihre Bildung und ihre vorzüglichsten Eigenschaften aus den entsprechenden Aethylverbindungen hervorgehen.

Propylamin  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2(\text{NH}_2)$  Siedep.  $50^\circ$ .

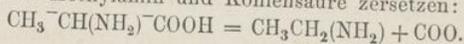
Isopropylamin,  $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NH}_2)\text{---CH}_3$  Siedep.  $32^\circ$ .

Beide sind alkalische Flüssigkeiten mit ammoniakalischem Geruch und bilden mit Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Amidopropionsäure, Alanin,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ . Erhalten durch Kochen von Aldehydammoniak und Blausäure mit Chlorwasserstoffsäure:



Das Alanin krystallisirt in rhombischen Säulen, die beim Erhitzen sich in Aethylamin und Kohlensäure zersetzen:



Dem Propylalkohol und seinen Derivaten entspricht eine Verbindungsreihe, welche Allylreihe genannt worden ist, weil das zuerst entdeckte dieser Gruppe zugehörnde Glied, das Sulfid, in verschiedenen Alliumarten (*Allium sativum* etc.) aufgefunden worden ist. Alle Verbindungen dieser Reihe unterscheiden sich von den entsprechenden Propylverbindungen durch den Mindergehalt von 2 H, z. B.:

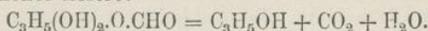
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .OH	Propylalkohol	—	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> .OH	Allylalkohol,
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> J	Propyljodid	—	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> J	Allyljodid,
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Propionaldehyd	—	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	Acrolein,
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Propionsäure	—	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Acrylsäure etc.

In allen diesen Verbindungen befindet sich ein durch doppelte Bindung an einander gekettetes Kohlenstoffpaar, so dass die Constitution derselben  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$  etc. ist. Da aber doppelte Bindung stets leicht zur einfachen gelöst werden kann, so ist es selbstverständlich, dass man die Allylverbindungen leicht in die Propylverbindungen überführen kann. So vereinigen sie sich leicht mit 2 Atomen Chlor oder Brom, z. B.  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$  liefert auf Zusatz von Brom sofort  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{OH}$  (Dibrompropylalkohol), gehen auch durch nascirenden Wasserstoff zum Theil direct in die entsprechende Propylverbindung über. Sie sind demnach ungesättigte Verbindungen.

**Allylalkohol**,  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$  oder C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. Der Allylalkohol ist sowohl dem Propionaldehyd, als auch dem Aceton, als auch den beiden Propylenoxyden isomer. Er kommt unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes vor, findet sich daher im rohen Holzgeist, und kann ausser aus

dem Allyljodid auch durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 200° dargestellt werden.

In letzterem Falle bildet sich zuerst der Ameisensäureäther des Glycerins, der bei 200° unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung Allylkohol liefert:

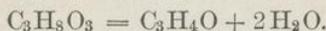


Der Allylkohol ist eine farblose, eigenthümlich und stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet, mischbar mit Wasser und brennbar ist. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumallylat auf,  $C_3H_5ONa$ , welches mit Jodallyl den Allyläther,  $C_3H_5O^{\cdot}C_3H_5$  liefert.

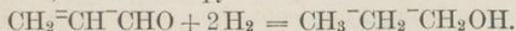
Der Allyläther ist eine bei 82° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

Mit oxydirenden Mitteln behandelt, wird der Allylkohol in den ihm entsprechenden Aldehyd (Acrolein) und die ihm entsprechende Säure (Acrylsäure) übergeführt. Jedoch ist die Oxydation des Allylkohols keine Methode, um das Acrolein oder die Acrylsäure darzustellen, weil der grösste Theil des Allylkohols dabei vollständig zerstört und in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) verwandelt wird.

Acrolein, Acrol,  $CH_2=CHCHO$  oder  $C_3H_4O$ . Das Acrolein wird durch Erhitzen von Glycerin, das man zur Erleichterung der Reaction mit glasiger Phosphorsäure oder primärem Kaliumsulfat versetzt, dargestellt. Das Glycerin spaltet dabei zwei Molecüle Wasser ab:



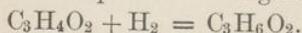
Es ist eine höchst stechend riechende, die Schleimhäute stark angreifende, bei 52° siedende Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser und leichter als dieses, so dass es als Oelschicht auf demselben schwimmt. In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, verwandelt es sich allmählich in einen mit ihm polymeren Körper, Disacryl, eine weisse, flockige Substanz, deren Moleculargrösse nicht bekannt ist. Es vereinigt sich direct mit Salzsäure zu sog. salzsaurem Acrolein,  $C_3H_4O.HCl$  oder  $CH_3-CHCl-CHO$ . Mit Natriumamalgam liefert es keinen Allylkohol, sondern Propylalkohol:



Als Aldehyd zeigt das Acrolein alle für Aldehyde charakte-

ristischen Eigenschaften, namentlich aber die, dass es leicht Sauerstoff aufnimmt und sich in seine Säure verwandelt. Kocht man es mit Silberoxyd, so entsteht ein Silberspiegel und zugleich das Silbersalz der

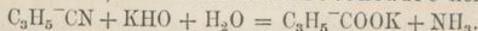
Acrylsäure,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ . Die Acrylsäure wird aus ihrer Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und stellt dann eine stechend sauer riechende, bei etwa  $140^\circ$  siedende Flüssigkeit dar. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze meist schwierig krystallisieren. Durch Oxydation zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure oder Kohlensäure, durch Reduction mittelst Natriumamalgam wird sie in Propionsäure übergeführt:



Sie vereinigt sich leicht mit Brom zu Dibrompropionsäure und mit Jodwasserstoffsäure zu Monojodpropionsäure.

Allylchlorid,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ , durch Einwirkung von Salzsäure auf den Allylalkohol zu erhalten, siedet bei  $46^\circ$ . Das mittelst Bromwasserstoff aus dem Alkohol darzustellende Allylbromid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  siedet bei  $71^\circ$ . Das Allyljodid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ , welches man auch aus dem Glycerin mittelst Jodphosphor gewinnen kann, siedet bei  $101^\circ$ . Durch Einwirkung von Cyankalium auf eine dieser drei Verbindungen entsteht

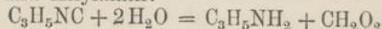
Allylcyanid,  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CN}$ , welches im käuflichen Senföl vorkommt, eine farblose bei  $118^\circ$  siedende Flüssigkeit ist und mit Kalilauge behandelt, Ammoniak und Crotonsäure liefert:



Es heisst deshalb auch Crotonitril.

Digerirt man Jodallyl mit Cyansilber, so erhält man

Isocyanallyl,  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NC}$ , welches eine widrig riechende, bei  $106^\circ$  siedende Flüssigkeit ist und mit Säuren sich zersetzt in Ameisensäure und Allylamin:



Allylsenföl oder **Senföl** par excellence  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NCS}$ . Das Senföl bildet sich, sobald die schwarzen Senfsamen mit Wasser befeuchtet werden; fertig gebildet kommt es in der Natur nicht vor, sondern entsteht erst durch einen eigenthümlichen Gährungsprozess.

Man befreit die schwarzen Senfsamen durch Pressen vom fetten Oel, benetzt sie mit Wasser, lässt sie einige Tage feucht

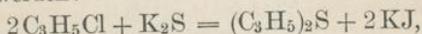
stehen und destillirt sie alsdann mit Wasser. Man kann das Senföl auch aus Jodallyl und Sulfoeyankalium darstellen.

Das Senföl ist eine farblose, bei  $148^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, unlöslich in Wasser. Auf der Haut zieht es Blasen.

Durch Ammoniak wird es in den Allylsulfoharnstoff oder Thiosinamin,  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH.C}_3\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  übergeführt. Beim Erwärmen mit Bleioxyd erzeugt es Diallylharnstoff oder Sinapolin  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH.C}_3\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_3\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Sulfoeyanallyl,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{SCN}$ , entsteht bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodallyl auf Sulfoeyankalium in der Kälte und ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei der Destillation zu Senföl sich umsetzt.

Allylsulfid oder Knoblauchöl  $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \text{S}$ . Es ist in den Zwiebeln des Knoblauchs (*Allium sativum*) enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen, kann aber auch aus dem Allylchlorid mittelst Kaliumsulfid,  $\text{K}_2\text{S}$ , dargestellt werden:



und ist eine farblose, nach Knoblauch riechende, in Wasser schwer lösliche, bei  $140^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die mit einigen Metallsalzen, namentlich Quecksilberchlorid, krystallisirende Verbindungen bildet.

---

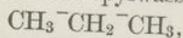
Die Harnsäure und ihre Derivate, welche in die  $\text{C}_3$ -Gruppe gehören, weil in ihnen höchstens drei unter einander verbundene Kohlenstoffatome enthalten sind, werden wir der Uebersicht halber später in geschlossener Reihenfolge abhandeln.

---

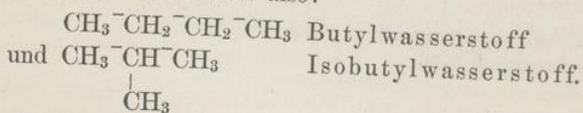
## C<sub>4</sub> Gruppe.

### Butylverbindungen.

In der Butylreihe sind naturgemäss die Isomeriefälle zahlreicher und mannigfaltiger als in den vorhergehenden Reihen. Schon die von uns angenommene Grundverbindung, die des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, repräsentirt nicht mehr einen Körper, sondern tritt in zwei Modificationen auf, je nachdem im Propylwasserstoff:



von welchem der Butylwasserstoff sich ableiten lässt, ein Wasserstoffatom des CH<sub>3</sub> oder des CH<sub>2</sub> durch Methyl CH<sub>3</sub> vertreten ist. Wir haben also:



Ferner leuchtet ein, dass durch Substituierung irgend eines Elements oder eines Atomcomplexes für ein H der beiden Butylwasserstoffe je zwei Körper entstehen können, je nachdem diese Substituierung im normalen Butylwasserstoff im CH<sub>3</sub> oder im CH<sub>2</sub>, im Isobutylwasserstoff im CH<sub>3</sub> oder im CH statthat. So gelangen wir also schon bei der Substituierung eines Atoms zu vier Isomeren, und selbstverständlich wächst diese Zahl noch bei weiterer Substituierung.

Aber weder sind alle denkbaren Substitutionsfälle ausgeführt worden, noch werden wir alle schon ausgeführten hier erwähnen, wir müssen uns damit begnügen, die wichtigsten nur hervorzuheben.

1) Normales Butylchlorid, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl, aus dem entsprechenden Alkohol mit gasförmiger Salzsäure dargestellt, siedet bei 78°.

2) Pseudobutylchlorid oder secundäres Butylchlorid,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$ , siedet bei circa 66°.

3) Isobutylchlorid,  $\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{cases}$ , siedet bei 69°.

4) Tertiäres Butylchlorid,  $\text{CCl} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ , siedet bei 50–51°.

Alle vier sind angenehm riechende, farblose Flüssigkeiten.

1) Normales Butyljodid,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{J}$ . Wie das Chlorid erhalten. Siedep. 130°.

2) Secundäres Butyljodid,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHJ-CH}_3$ . Siedep. ca. 118°.

3) Isobutyljodid,  $\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{J} \end{cases}$ , Siedep. 121°.

4) Tertiäres Butyljodid,  $\text{CJ} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ , Siedep. 99°.

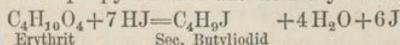
1) Normaler Butylalkohol,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ , ist aus der normalen Buttersäure nach dem beim Propylalkohol beschriebenen Verfahren dargestellt worden.

Buttersaurer Kalk wurde mit ameisensaurem Kalk gemischt der trockenen Destillation unterworfen, aus dem Destillationsproduct der Butyraldehyd abgeschieden und durch nascirenden Wasserstoff in den Butylalkohol übergeführt.

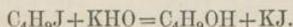
Er kann aber auch durch eine eigenthümliche Gährung aus dem Glycerin dargestellt werden.

Er ist eine theils nach Alkohol, theils nach Fuselöl riechende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser löslich, aber nicht in allen Verhältnissen damit mischbar ist, und siedet bei 116°. Seine Eigenschaften sind analog denen der früher erwähnten Alkohole. Durch Oxydation geht er in Butyraldehyd und in normale Buttersäure über.

2) Secundärer Butylalkohol;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$ , entsteht aus dem Erythrit mittelst Jodwasserstoffsäure in analoger Reaction wie der Isopropylalkohol aus dem Glycerin (vergl. S. 113).



Erythrit                      Sec. Butyljodid



Der secundäre Butylalkohol ist eine angenehm riechende, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit, welche bei 98° siedet. Er spaltet leicht Wasser ab und verwandelt sich in Isobutylen  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ . Durch Oxydation geht er zuerst in ein Keton über:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ , Methyl-Aethylketon,

dann aber zerfällt er bei weiterer Oxydation in zwei Molecüle Essigsäure.

3. Isobutylalkohol,  $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ , bildet sich in geringer

Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers und kommt daher im Rohspiritus vor.

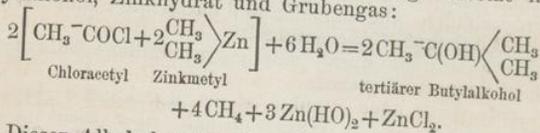
Bei der Rectification des Rohspiritus geht er, nachdem der Aethylalkohol abdestillirt ist, mit dem sogenannten Fuselöl über und wird daraus gewonnen.

Er ist eine in Wasser lösliche, nicht aber in allen Verhältnissen damit mischbare, zugleich nach Alkohol und nach Fuselöl riechende Flüssigkeit, die bei 107° siedet. Durch Oxydation geht er zuerst in Isobutyraldehyd und dann in Isobuttersäure über.

4. Tertiärer Butylalkohol,  $\text{C}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  Trimethylcar-

binol. Er ist aus Chloracetyl und Zinkmethyl dargestellt worden.

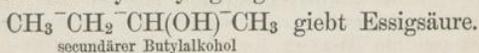
Lässt man die Mischung beider einige Zeit in gelinder Wärme stehen, so scheidet sich eine Verbindung von einem Molecül Acetylchlorid und 2 Molecülen Zinkmethyl in Krystallen aus. Durch Wasserzusatz wird diese Doppelverbindung zersetzt in tertiären Butylalkohol, Zinkhydrat und Grubengas:



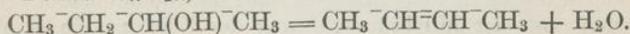
Dieser Alkohol stellt eine ölige, bei gewöhnlicher Temperatur zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit von charakteristischem, campherartigem Geruch dar, die bei 82° siedet. Er zerfällt leicht in Pseudobutylen  $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  und Wasser. Bei der Oxydation giebt er hauptsächlich Essigsäure und Propionsäure neben Kohlensäure, d. h. oxydirter Ameisensäure.

Wir haben jetzt drei Arten von Alkoholen kennen gelernt. Die einen, die eigentlichen oder primären Alkohole, geben beim Oxydiren einen Aldehyd und eine Säure, ihr Hydroxyl ersetzt das H eines CH<sub>3</sub>, so dass noch zwei H oxydirt werden können. Zu dieser Klasse gehören alle normalen Alkohole, ferner der Isobutylalkohol.

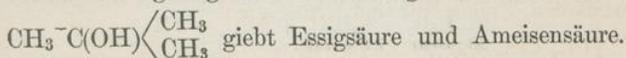
Die zweite Gattung von Alkoholen umfasst diejenigen, welche ihr Hydroxyl an der Stelle eines H in einem  $\text{CH}_2$  besitzen, sie haben nur noch ein oxydirbares H, sie geben also bei der Oxydation keinen Aldehyd und keine Säure, sondern im ersten Stadium ein Keton, und zerfallen bei fortschreitender Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt; ihr Molecül zerbricht und zwar an dem Kohlenstoff, an welchem das Hydroxyl gelagert ist:



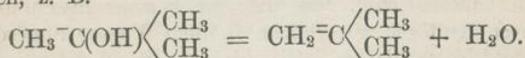
Sie heissen secundäre Alkohole. Zu ihnen gehört der Isopropylalkohol und der secundäre Butylalkohol. Sie spalten leicht Wasser ab und geben einen Kohlenwasserstoff der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , z. B.



Die dritte Klasse von Alkoholen endlich, die tertiären Alkohole, begreift in sich alle diejenigen Alkohole, deren Hydroxyl den Wasserstoff eines CH vertritt, sie besitzen an dem hydroxylierten Kohlenstoff keinen oxydirbaren Wasserstoff mehr, zerfallen also schon im ersten Stadium der Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalte:



Auch die tertiären Alkohole zeigen das Bestreben, Wasser abzuspalten und Kohlenwasserstoffe der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  zu erzeugen, z. B.



Es versteht sich von selbst, dass bei den secundären und tertiären Alkoholen alle anderen Affinitäten des hydroxylierten Kohlenstoffs durch Kohlenwasserstoffreste gesättigt sein müssen:

$\text{CH(OH)}$  bindet zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität;

$\text{C(OH)}$  bindet drei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität.

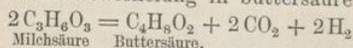
Die isomeren Alkohole können in einander übergeführt werden, und zwar primäre in secundäre, diese in tertiäre, ja sogar zuweilen ein primärer in einen anderen mit ihm gleich zusammengesetzten primären Alkohol.

Unter den vier beschriebenen Butylalkoholen sind nur zwei, von denen sich Aldehyde herleiten, und zwar der normale Butylalkohol,

von welchem der normale Butyraldehyd,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$  (eine aldehydartig riechende, bei 75° siedende Flüssigkeit), und der Isobutylalkohol, von welchem der Isobutyraldehyd,  $\text{CH}_3\text{-CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{array}\right.$  (ähnlich dem anderen Aldehyd, siedet bei 61°), erhalten werden kann. Vom secundären Butylalkohol leitet sich ein Keton her, Methyl-Aethylketon,  $\text{CO}\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}\right.$  (ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 81° siedet), während vom tertiären Alkohol kein Oxydationsproduct mit 4 Kohlenstoffatomen möglich ist. Die beiden Aldehyde geben dann bei weiterer Oxydation zwei isomere einbasische Säuren, die Buttersäure und die Isobuttersäure.

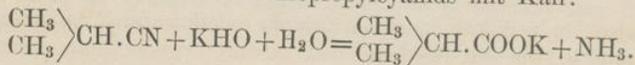
**Buttersäure**,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Die Buttersäure kommt neben anderen Säuren als Glycerinäther (Butyrin) in der Butter vor. Sie kommt ferner vor im Schweiß, in der Flüssigkeit der Muskeln und im Johannisbrot. Sie entsteht bei der Milchsäuregärung des Zuckers, findet sich daher im Sauerkraut, in den sauren Gurken etc. Ferner entsteht sie bei der Oxydation des normalen Butylalkohols.

Sie wird durch Gährenlassen des Zuckers dargestellt. Zucker wird mit Kreide, faulem Käse und Wasser angerührt mehrere Wochen bei 30–35° stehen gelassen. Anfangs bildet sich milchsaurer Kalk, der aber bei fortschreitender Gärung unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung in buttersauren Kalk übergeht:



Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend und bei 163.5° siedend. Wenn sie eine Spur Ammoniak enthält, so wird ihr Geruch widerlich schweissartig. Sie ist mit Wasser mischbar, wird aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser abgeschieden. Ihre Salze krystallisiren. Sie bildet mit essigsauren Salzen Doppelverbindungen, in denen 1 Molecül buttersaures Salz mit 1 Molecül essigsauren Salzes vereinigt ist.

**Isobuttersäure**,  $\text{CH}_3\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}\right\rangle\text{CH.CO}_2\text{H}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Die Isobuttersäure entsteht durch Oxydation des Isobutylalkohols, ferner durch Kochen des Isopropyleyanids mit Kali:



In ihren Eigenschaften ist sie der Buttersäure ähnlich, siedet aber schon bei 154°. Ihr Kalksalz und ihr Bleisalz

unterscheiden sich namentlich von denen der Buttersäure. Buttersaurer Kalk ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, isobuttersaurer Kalk in heissem leichter als in kaltem; buttersaures Blei krystallisirt, isobuttersaures Blei erstarrt zu einer harzähnlichen amorphen Masse.

Aus den beiden Butylwasserstoffen lassen sich theoretisch 6 Glycole herleiten:

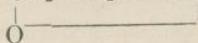
- 1)  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ ; 2)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ ;  
 3)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ ; 4)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ ;  
 5)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ ; 6)  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

Von diesen sechs sind bekannt der zweite (Sdp. 204°) der dritte (Sdp. 192°), der vierte (Sdp. 184°) und der sechste (Sdp. 178°).

Von den 5 theoretisch möglichen Butylglycolsäuren oder Oxybuttersäuren sind vier bekannt. Die  $\alpha$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , die  $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und die  $\gamma$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , endlich die Oxyisobuttersäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

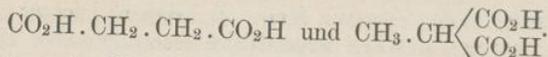
Die eben erwähnte Bezeichnung  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - etc. benutzt man allgemein, um die gegenseitige Stellung zweier Radicale in einer complicirteren Verbindung kenntlich zu machen. Befinden sich dieselben an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, so sind sie in der  $\alpha$ -Stellung (wie es bei der  $\alpha$ -Oxybuttersäure der Fall ist), sind die mit den Radicalen verbundenen Kohlenstoffatome durch ein Kohlenstoffatom getrennt, so bezeichnet man die Verbindung als  $\beta$ -Verbindung, sind dieselben durch zwei Kohlenstoffatome getrennt, so wird die Verbindung als  $\gamma$ -Verbindung bezeichnet etc.

Bei allen Oxysäuren, in welchen das Hydroxyl zur Carboxylgruppe in der  $\gamma$ -Stellung sich befindet, also z. B. bei der  $\gamma$ -Oxybuttersäure, findet sehr leicht Wasserabspaltung statt, und es entsteht eine neutrale Verbindung, ein Lacton. So liefert die  $\gamma$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  das Butyrolacton  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ . Durch



Kochen mit Alkalien gehen die Lactone unter Wasseraufnahme in die entsprechenden Oxysäuren über, andererseits verwandeln sich die Oxysäuren beim Erwärmen mit Säuren in ihre Lactone.

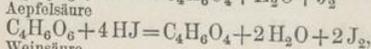
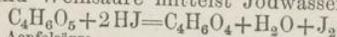
Ferner sind beide möglichen Dicarbonsäuren in der C<sub>4</sub>-Reihe bekannt:



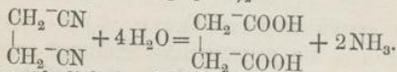
Der ersten Formel entspricht die Bernsteinsäure, der zweiten die Isobernsteinsäure oder Aethylidenbernsteinsäure.

**Bernsteinsäure**, Succinylsäure, *Acidum succinicum*,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  oder C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, findet sich fertig gebildet im Bernstein, in manchen Pflanzen und im thierischen Organismus.

Sie entsteht in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers, ferner durch Reduction der gleich zu erwähnenden Aepfelsäure und Weinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure:



endlich aus Aethylencyanid C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>:



Sie wird gewöhnlich durch Destillation des Bernsteins dargestellt.

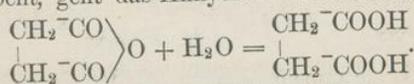
Die Bernsteinsäure krystallisirt in monosymmetrischen Prismen, schmilzt bei 180°, siedet unter theilweiser Anhydridbildung bei 235° und ist in Wasser und heissem Alkohol löslich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Sie ist eine zweibasische Säure, welche mit Basen zwei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der anderen Metalle schwer oder gar nicht löslich sind, bildet.

Mit Phosphorpentachlorid liefert sie Succinylchlorid  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{COCl} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{COCl} \end{array}$ , eine ölige, bei 190° siedende, durch Wasser zersetzbare, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Ammoniak Succinamid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CONH}_2 \end{array}$ , erzeugt.

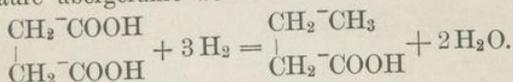
Das Succinamid krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab und giebt Succinimid  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH}$ , welches gleichfalls in farblosen Nadeln mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O krystallisirt, bei 125° schmilzt und bei 287° siedet.

Brom wirkt auf Bernsteinsäure ein, indem es Wasserstoff austauscht. So ist eine Monobrombernsteinsäure:  $C_2H_3Br(CO_2H)_2$ , eine warzenförmig krystallisirende Substanz, und eine Dibrombernsteinsäure,  $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$ , ebenfalls ein krystallinischer Körper, auf diesem Wege dargestellt worden.

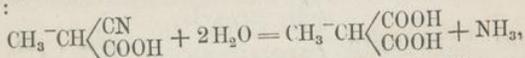
Durch wiederholte Destillation geht die Bernsteinsäure in Bernsteinsäureanhydrid über:  $\left. \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \right\} O$ , farblose Krystalle, die bei  $120^\circ$  schmelzen und bei  $250^\circ$  siedend. Mit Wasser gekocht, geht das Anhydrid wieder in die Säure über:



Durch Reduction kann die Bernsteinsäure in normale Buttersäure übergeführt werden:



Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure,  $CH_3-CH \begin{array}{l} \langle COOH \\ \langle COOH \end{array}$  oder  $C_4H_6O_4$ , ist aus Cyanpropionsäure dargestellt worden:



bildet bei  $130^\circ$  schmelzende Krystalle und ist in Wasser löslicher als die gewöhnliche Bernsteinsäure. Bei  $150^\circ$  zerfällt sie in Propionsäure und Kohlensäure.

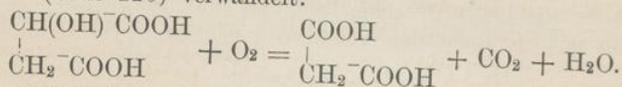
In den beiden  $CH_2$  der gewöhnlichen Bernsteinsäure können die Wasserstoffe noch durch Hydroxyle ersetzt werden, und man erhält so eine Reihe von Dicarbonsäuren mit höherem Sauerstoffgehalt als die Bernsteinsäure besitzt.

**Aepfelsäure**, *Acidum malicum*,  $\begin{array}{l} CH(OH)-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$  oder

$C_4H_6O_5$ . Die Aepfelsäure kommt in vielen sauren Früchten (sauren Aepfeln, Stachelbeeren, Vogelbeeren) vor und kann aus der Bernsteinsäure durch Kochen der Brombernsteinsäure mit Silberoxyd, und aus der Weinsäure durch Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure dargestellt werden.

Sie wird gewöhnlich aus dem Saft der Vogelbeeren dargestellt.

Sie bildet eine schwierig krystallisirende feste Masse, die an der Luft zerfließt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, bei 100° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Sie ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Zur Bernsteinsäure steht sie in derselben Beziehung, wie die Glycolsäure zur Essigsäure, und wird durch Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure übergeführt. Mit chromsaurem Kalium digerirt wird sie unter Kohlensäureabspaltung in Malonsäure (Seite 120) verwandelt:

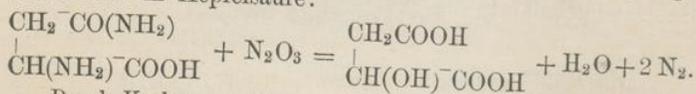


Mit Hefe zusammengebracht erleidet sie eine eigenthümliche Gährung und liefert Bernsteinsäure, Essigsäure und Buttersäure.

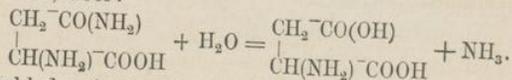
Die natürlich vorkommende Aepfelsäure dreht die Polarisations-ebene nach links. Die künstlich aus Bernsteinsäure dargestellte ist optisch unwirksam, kann aber in optisch active Säure übergeführt werden. Wir werden diesen physikalischen Unterschied bei chemischer Identität in schärferer Weise bei der Weinsäure kennen lernen.

Eine Amidverbindung der Aepfelsäure ist erwähnenswerth: das Asparagin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO(NH}_2\text{)} \\ | \\ \text{CH(NH}_2\text{)-COOH} \end{array}$  oder C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es kommt in den Spargeln, dem Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen vor, krystallisirt mit 1 H<sub>2</sub>O in wasserhellen Prismen, ist löslich in Wasser und verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen. In Berührung mit faulenden Körpern geht es in Bernsteinsäure über, durch salpetrige Säure aber in Aepfelsäure:



Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien tauscht es ein Amid gegen Hydroxyl aus und geht in Asparaginsäure, Amidobernsteinsäure, über:



Sowohl das Asparagin wie die Asparaginsäure drehen, wenn sie gelöst sind, die Polarisations-ebene.

Aus der gebromten Isobernsteinsäure ist mittelst Silberoxyd die Isoäpfelsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  dargestellt worden.

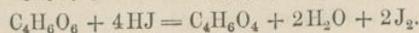
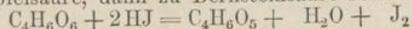
**Weinsäure**, *Acidum tartaricum*,  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \\ \text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \end{matrix}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich in den Trauben vor. Sie entsteht durch Oxydation des Milchzuckers, ferner aus der Bibrombernsteinsäure beim Kochen derselben mit Silberoxyd.

Beim Lagern junger Weine setzt sich an die Wände der Fässer eine dicke Kruste an, welche das saure Kaliumsalz der Weinsäure und das Kalksalz derselben ist. Im Most waren beide gelöst, aber durch die fortschreitende Gärung des Mostes wird der Wein alkoholreicher, und beide Salze werden dadurch aus dem Wein gefällt. Dieser Absatz des Weines heisst roher Weinstein und liefert das Material zur Darstellung der Weinsäure.

Die Weinsäure krystallisirt in monosymmetrischen Prismen, ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Sie schmeckt stark sauer. An der Luft erhitzt verbreitet sie den Geruch nach verbranntem Zucker. In wässriger Lösung besitzt sie (und ihre Salze) die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts zu drehen.

Bei 135° schmilzt sie, ist aber nach dem Erkalten eine gummiartige Masse (Metaweinsäure), deren Salze beim Kochen mit Wasser sich wieder in gewöhnliche weinsäure Salze umwandeln. Beim Erhitzen auf 150° spaltet sie Wasser ab und verwandelt sich in Diweinsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_{11}$ , eine amorphe, zerfliessliche Masse. Beim weiteren Erhitzen auf 180° spaltet sie noch mehr Wasser ab und liefert sog. Weinsäureanhydrid oder Tartrelsäure,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_{10}$ . Trocken der Destillation unterworfen, zersetzt sie sich und liefert eine grosse Anzahl von Producten, unter denen wir hier die Brenzweinsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ , und Brenztraubensäure,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$  hervorheben. Mit conc. Salpetersäure liefert sie den Salpetersäureäther, Nitroweinsäure genannt  $\begin{matrix} \text{CH}(\text{ONO}_2)\text{COOH} \\ \text{CH}(\text{ONO}_2)\text{COOH} \end{matrix}$ , die beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in Kohlensäure, Salpetersäureanhydrid und Tartronsäure,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$ , (s. S. 123) zerfällt.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Weinsäure zuerst zu Äpfelsäure, dann zu Bernsteinsäure reducirt:



Von den Salzen sind hervorzuheben:

Saures weinsaures Kalium, auch **Weinstein** genannt, *Tartarus*,  $C_4H_5KO_6$ , ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das deshalb für die Weinsäure charakteristisch ist.

Saures weinsaures Ammonium,  $C_4H_5(NH_4)O_6$ , ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Salz. Das neutrale Salz ist leicht löslich.

Neutrales weinsaures Kalium, *Kali tartaricum*,  $C_4H_4K_2O_6$ , in Wasser leicht lösliche Krystalle bildend. Durch Säuren wird dieses Salz in das saure Salz verwandelt.

Weinsaures Kalium-Natrium,  $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$ , Seignettesalz, *Tartarus natronatus*, durch Sättigen von Weinstein mit kohlensaurem Natrium darzustellen, bildet grosse, wasserhelle, rhombische Säulen, die in Wasser leicht löslich sind.

Weinsaurer Kalk,  $C_4H_4CaO_4 + 4H_2O$ , eine in kaltem Wasser fast unlösliche Verbindung, die in kalter Kalilauge löslich ist, durch Kochen aber wieder abgeschieden wird. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für Weinsäure und dient als Erkennungsmittel derselben.

Weinsaures Antimonyl-Kalium,  $C_4H_4K(SbO)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ , Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*, wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd dargestellt, bildet farblose, rhombische Octaëder und Tetraëder, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und wirkt brechen-erregend. Bei 200° spaltet es ein Molecül Wasser ab und liefert die Verbindung  $C_4H_2KSbO_6$ .

Im Brechweinstein sind die beiden Carboxyl-Wasserstoffatome ersetzt, das eine durch K, das andere durch die Gruppe SbO, Antimonyl.

Physicalisch lassen sich vier Modificationen der Weinsäure unterscheiden, die jedoch in ihren chemischen Eigenschaften wenig verschieden sind:

1) Die inactive Weinsäure. Sie wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

(Die aus Dibrombernsteinsäure dargestellte Weinsäure ist inactive Weinsäure.) Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Sorbin und ausserdem neben Traubensäure beim Erhitzen der gewöhnlichen Weinsäure mit Wasser auf 165°. Andererseits geht sie beim Erhitzen mit Wasser auf 175° zum Theil in Traubensäure

über. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, und auch ihr saures Kaliumsalz ist leicht löslich.

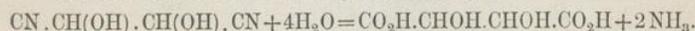
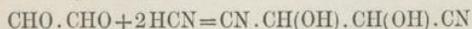
2) Die Traubensäure. Diese wirkt zwar auch nicht auf polarisirtes Licht, kann aber in optisch wirksame Weinsäure übergeführt werden. Lässt man nämlich das Natrium-Ammoniumsalz derselben,  $C_4H_4Na(NH_4)O_6$ , krystallisiren, so entstehen zwei Gattungen sonst gleicher Krystalle, die sich von einander so unterscheiden, dass die eine Gattung genau das Spiegelbild der andern ist, namentlich dass eine hemiädrische Fläche bei den einen rechts, bei den anderen in gleicher Stellung links sich befindet. Trennt man jede Gattung durch Auslesen der Krystalle und stellt aus ihnen dann die freie Säure dar, so geben die einen

3) Die Rechtsweinsäure, welche die Polarisations-ebene nach rechts dreht, und die anderen

4) Die Linksweinsäure, welche die Polarisations-ebene um gleich viele Grade nach links dreht.

Die gewöhnliche Weinsäure ist Rechtsweinsäure, zuweilen ist neben ihr (als saures Kalium- und als Calciumsalz) die Traubensäure im Weinstein enthalten.

Die Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure, ferner bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal, wobei zuerst das Additionsproduct des Glyoxals mit der Blausäure sich bildet und dieses durch die Salzsäure zerlegt wird:



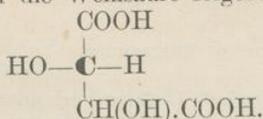
Sie entsteht endlich neben inactiver Weinsäure beim Erhitzen von Rechtsweinsäure mit Wasser auf  $165^\circ$  und krystallisirt mit  $1H_2O$  in rhombischen, langsam verwitternden Prismen. Ihre Salze gleichen im Allgemeinen denen der Rechtsweinsäure.

Wie früher bei der Fleischmilchsäure (S. 120), bei der Aepfelsäure, beim Asparagin und bei der Asparaginsäure, lernen wir bei der Weinsäure die eigenthümliche Fähigkeit kennen, in flüssigem Zustande, also in irgend einer Flüssigkeit gelöst, auf polarisirtes Licht eine bestimmte Wirkung auszuüben, die Ebene desselben um eine gewisse Grösse entweder nach rechts oder nach links zu drehen. Die Grösse der Drehung ist abhängig von der Temperatur und der Concentration der Lösung. Wir werden später eine sehr grosse

Zahl organischer Verbindungen zu besprechen Gelegenheit haben, welche diese Fähigkeit besitzen, optisch activ sind. Aber es verdient erwähnt zu werden, dass alle Verbindungen welche in der Natur vorkommend optisch activ sind, oder welche aus activen Stoffen auf chemischem Wege dargestellt Drehungsvermögen besitzen, diese charakteristische Eigenschaft nicht zeigen, sobald sie aus optisch indifferenten Substanzen hergestellt werden. Allein wir haben soeben bei der „inactiven“ Weinsäure erfahren, dass es zuweilen durch chemische Operationen gelingt, derartige inactive Verbindungen in active überzuführen. Es ist nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass einer jeden Substanz, welche die Polarisationsebene nach rechts zu drehen im Stande ist, eine chemisch gleiche entspricht, welche genau um ebenso viele Grade nach links dreht, und dass die synthetisch dargestellten und deshalb optisch inactiven Verbindungen aus gleichen Mengen rechts- und linksdrehender Verbindung bestehen, so dass die Wirkung der einen Hälfte auf das polarisirte Licht durch die gleich grosse nach entgegengesetzter Richtung wirkende Kraft der anderen Hälfte aufgehoben wird. In sehr vielen Fällen lässt sich mit Aufopferung eines Theils der Substanz aus derartigen „inactiven“ Verbindungen ein „activer“ Theil direct isoliren, wenn man nämlich die Verbindung unter geeigneten Bedingungen theilweise vergähren lässt. Es wird nämlich hierbei hauptsächlich entweder der rechtsdrehende, oder der linksdrehende Antheil zerstört und der noch intakt gebliebene Rest zeigt Drehungsvermögen.

Aber man hat noch eine weitere interessante Thatsache aufgefunden, welche alle optisch activen Substanzen gemeinsam haben, dass in ihnen nämlich wenigstens ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, dessen vier Affinitäten durch vier verschiedene Radicale gesättigt sind. In der Fleischmilchsäure z. B.  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  ist das mittlere Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit  $\text{CH}_3$ ; 4) mit  $\text{CO}_2\text{H}$ . In der Aepfelsäure z. B.  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  ist das dritte Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit  $\text{CO}_2\text{H}$ ; 4) mit  $\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  also wiederum mit vier unter einander verschiedenen Radicalen. In der Weinsäure endlich  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  sind die beiden mittleren Kohlenstoffatome jedes mit vier verschiedenen Ra-

dicalen verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CO<sub>2</sub>H; 4) mit CH(OH).CO<sub>2</sub>H. Noch klarer tritt dieser Umstand hervor, wenn wir die Weinsäure folgendermassen schreiben:



Ein derartiges Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen Radicalen verbunden ist, nennt man asymmetrischen Kohlenstoff. Alle optisch activen Verbindungen enthalten wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sobald in einer optisch activen Verbindung durch irgend eine chemische Reaction die Asymmetrie des Kohlenstoffs vernichtet wird, ist die neu entstehende Verbindung optisch inactiv. Wenn z. B. in der Aepfelsäure CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH(OH)CO<sub>2</sub>H das CH(OH) in CH<sub>2</sub> verwandelt wird, ist die Asymmetrie des Kohlenstoffs nicht mehr vorhanden, denn es sind mit ihm zwei H, zwei mit einander identische Atome vereinigt. Die entstehende Verbindung CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H muss optisch inactiv sein.

Ein dreierwerthiger Alkohol der Butylreihe, das Butylglycerin, CH<sub>3</sub>.CH(OH).CH(OH).CH<sub>2</sub>OH, welches dem gewöhnlichen Glycerin sehr ähnlich ist, kann hier übergangen werden, wichtiger ist der sauerstoffreichste Alkohol dieser

Reihe, der Erythrit,  $\begin{array}{c} \text{CH(OH)} \\ | \\ \text{CH(OH)-CH}_2\text{(OH)} \end{array}$  oder C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Er

kommt in der Natur vor, wird aus Erythrin, einem Bestandtheile einiger Flechtenstoffe, dargestellt und bildet grosse, wasserhelle, süss schmeckende Krystalle, die bei 120° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind. Durch Salpetersäure wird ein dem Nitroglycerin analoger, heftig explodirender Körper gebildet, der Nithroerythrit, in welchem die vier Hydroxylwasserstoffe durch Salpetersäurereste ausgetauscht sind: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

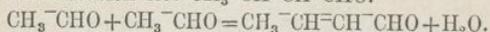
Durch Jodwasserstoffsäure wird Erythrit in secundäres Butyljodid übergeführt (wie Glycerin in Isopropyljodid), ferner kann er zu Erythritsäure, CH<sub>2</sub>OH.CHOH.CHOH.CO<sub>2</sub>H oxydirt werden.

Die Weinsäure könnte, obwohl sie noch nicht aus ihm dargestellt worden ist, als seine Dicarbonsäure betrachtet werden und hätte dann zu ihm dieselbe Beziehung, wie die Oxalsäure zum Glycol.

Noch sind einige sauerstoffhaltige Verbindungen der C<sub>4</sub>-Reihe zu erwähnen, welche ungesättigte Verbindungen sind, und zu den entsprechenden Butylverbindungen in derselben Beziehung stehen, wie die Allylverbindungen zu den Propylkörpern: Crotonaldehyd und Crotonsäure:

Der Crotonaldehyd, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O, ist vorzüglich aus dem gewöhnlichen Aldehyd C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O durch Condensation erhalten worden.

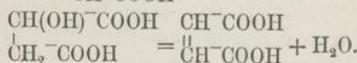
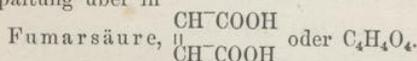
Seine Constitution ist: CH<sub>3</sub>-CH=CH-CHO.



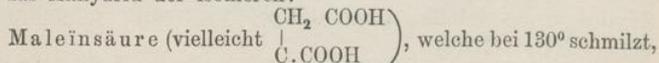
Er ist eine stechend riechende, bei 105° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation erhält man daraus die Crotonsäure, CH<sub>3</sub>-CH=CH-COOH oder C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, eine bei 72° schmelzende, bei 184° siedende einbasische Säure, welche auch aus Cyanallyl C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CN und Kali erhalten werden kann.

Ausser dieser festen Crotonsäure sind noch bekannt: die Isocrotonsäure, wahrscheinlich ebenfalls CH<sub>3</sub>.CH=CH.CO<sub>2</sub>H, eine bei 172° destillirende Flüssigkeit, die schon bei der Destillation theilweise in feste Crotonsäure übergeht, ferner eine bei 182° siedende, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure CH<sub>2</sub>=CH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H und die Methacrylsäure CH<sub>2</sub>=C.(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H, welche bei 160° siedet und bei 16° erstarrt.

Erhitzt man Aepfelsäure auf 150°, so geht sie unter Wasserabspaltung über in



Die Fumarsäure kommt in manchen Pflanzen vor (im isländischen Moos, im *fumaria officinalis*). Sie ist eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei 200° ist sie flüchtig, geht aber dabei über in das Anhydrid der isomeren:



leicht löslich in Wasser ist und längere Zeit auf 130° erhitzt, sich wieder in Fumarsäure zurückverwandelt. Beide Säuren gehen durch Reduction in Bernsteinsäure über. Diese beiden Säuren

zeichnen sich also gleichfalls durch ihren Mindergehalt an Wasserstoff aus.

Von anderen Verbindungen in dieser Gruppe wollen wir nur noch anführen

das Butylamin,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{NH}_2)$  oder  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)$ , das bei  $75^\circ$  siedet, und

das Isobutylamin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)$ ,

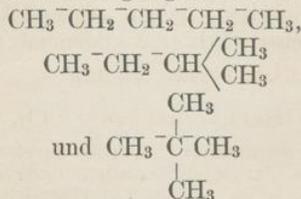
das bei  $70^\circ$  siedet.

Beide Flüssigkeiten haben ammoniakalischen Geruch und basische Eigenschaften, sie bilden mit Säuren krystallisirende Salze.

C<sub>5</sub> Gruppe.

## Amylverbindungen.

In der Amyl- oder Quintanreihe, in welcher schon die Atome der gesättigten Wasserstoffverbindung C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> in drei verschiedenen Weisen gelagert sein können:



bieten sich zwar sehr viele Fälle von Isomerien dar, allein nur ein geringer Theil von ihnen ist bekannt, und auch von den bekanntesten Verbindungen ist die Constitution nicht immer mit Sicherheit nachgewiesen.

Von den acht theoretisch möglichen Alkoholen sind sieben bekannt, von denen drei primäre Alkohole sind, drei secundäre und einer tertiär.

### 1) Normaler Amylalkohol



aus der normalen Valeriansäure dargestellt, ist eine erstickend riechende, bei 137° siedende, farblose Flüssigkeit. Aus diesem Alkohol ist das Chlorid C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl dargestellt worden, welches bei 107° siedet, das Bromid (Siedep. 129°) und das Jodid (Siedep. 155°).

Durch Oxydation geht er in normalen Valeraldehyd und normale Valeriansäure über.

2) Gewöhnlicher Amylalkohol oder **Gährungsamyalkohol**,  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  oder C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O, ist der Hauptbestandtheil des Fuselöls. Er wird bei der alkoholischen Gährung des Zuckers gebildet und von dem Rohspiritus durch Destillation getrennt. Der Amylalkohol siedet

bei 131.4°, ist eine farblose Flüssigkeit, deren widriger Geruch zum Husten reizt. Das aus ihm dargestellte Chlorid  $C_5H_{11}Cl$  siedet bei 99°, das Jodid bei 147°.

Aus ihm sind fast alle Derivate dargestellt worden, welche aus dem Aethylalkohol erhalten worden sind. Wir unterlassen deren Beschreibung, weil ihre Constitution und ihre charakteristischen Eigenschaften sich aus ihrer Vergleichung mit den entsprechenden Aethylkörpern ergibt.

Durch Oxydation geht er in Valeraldehyd und in Valeriansäure über, die natürlich beide von dem normalen Aldehyd und der normalen Säure in ihren Eigenschaften differiren.

3) Mit diesem Alkohol zugleich ist ein zweiter Amylalkohol im Fuselöl enthalten, welcher sich von dem besprochenen hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass er die Polarisationssebene nach links dreht. Er heisst activer Amylalkohol, hat die Constitution  $CH_3 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2OH$  und siedet bei 127°.

4) Isopropylmethylcarbinol,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH \begin{matrix} \langle CH_3 \\ \langle CH_2 \end{matrix}$  (=  $C_5H_{12}O$ ) ist ein secundärer Alkohol, durch Reduction des Isopropylmethylketons dargestellt worden und ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 113° siedet.

5) Propylmethylcarbinol  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ , siedet bei 119°.

6) Diäthylcarbinol  $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ , siedet bei 117°.

7) Aethyldimethylcarbinol, Amylenhydrat,  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C(OH) \cdot C_2H_5$ , siedet bei 103°. Bei der Oxydation liefert dieser Alkohol nur Essigsäure.

Von Aldehyden sind bekannt:

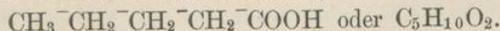
1) der normale Valeraldehyd (Siedep. 102°) und

2) der gewöhnliche Valeraldehyd (Siedep. 92°).

Beide Aldehyde sind Flüssigkeiten von dem gewöhnlichen Aldehyd ähnlichem, erstickendem Geruch.

Von den vier nach unserer Theorie möglichen Säuren sind drei bekannt:

1) Normale Valeriansäure,



Sie wurde aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, besitzt einen der Buttersäure

ähnlichen Geruch, ist in Wasser etwas löslich und siedet bei 185°. Sie unterscheidet sich in ihren Eigenschaften sowohl wie in ihren Salzen von der

2) gewöhnlichen Valeriansäure oder **Baldriansäure**, *Acidum valerianicum*,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Diese kommt in der Baldrianwurzel und neben Buttersäure im faulenden Käse vor und wird entweder aus der Baldrianwurzel oder durch Oxydation des Gährungsamylalkohols dargestellt. Sie ist eine eigenthümlich nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, und siedet bei 175°. Die nicht entwässerte Säure enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O : C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.C(OH)<sub>3</sub> und siedet bei ca. 165°. Sie bildet krystallisirende Salze.

Von den Salzen der gewöhnlichen Valeriansäure sind hervorzuheben:

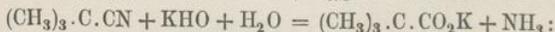
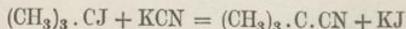
Valeriansaures Wismuth, *Bismuthum valerianicum*, Bi(OH)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>, (also ein basisches, dem basisch salpetersauren Wismuth analog zusammengesetztes Salz), ist ein weisses, nach Baldriansäure riechendes, in Wasser unlösliches Pulver.

Valeriansaures Zink, *Zincum valerianicum*, Zn(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, durch Auflösen von Zinkcarbonat in Baldriansäure darstellbar, bildet weisse, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, nach Baldriansäure riechende, süß und adstringirend schmeckende Krystalle.

3) Die bei der Oxydation des nach links drehenden Amylalkohols entstehende Säure unterscheidet sich von dieser Valeriansäure dadurch, dass sie das polarisirte Licht stark nach rechts dreht. Ihre Constitution ist  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Methyläthyl-essigsäure. Sie siedet bei 177°.

4) Trimethylessigsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{COOH} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , durch

Digestion von tertiärem Butyljodid mit Cyankalium und Zerlegung des entstehenden Cyanids mit Kalilauge erhalten:



ist eine feste, bei 34° schmelzende, bei 161° siedende Masse.

Die verschiedenen bereits bekannten Glycole und Glycolsäuren mögen hier übergangen werden, dagegen sind erwähnenswerth die Dicarbonsäuren dieser Reihe von der Formel C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>.

1) Glutarsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  durch Zersetzen des normalen Propylencyanids  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  dargestellt, bildet grosse, sehr leicht lösliche, bei  $97^\circ$  schmelzende Krystalle.

2) Brenzweinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \langle \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  durch Zersetzen des gewöhnlichen Propylencyanids  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2(\text{CN})$ , ausserdem durch trockene Destillation der Weinsäure dargestellt, bildet kleine, durchsichtige, bei  $112^\circ$  schmelzende Krystalle.

3) Aethylmalonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \langle \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  durch Zersetzen der  $\alpha$ -Cyanbuttersäure dargestellt, schmilzt auch bei  $112^\circ$ , zerfällt aber schon bei  $160^\circ$  in Kohlensäure und Buttersäure.

4) Dimethylmalonsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{C} \begin{matrix} \langle \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  schmilzt unter Zersetzung bei  $170^\circ$ .

Zu den ungesättigten Verbindungen dieser Reihe gehört die Angelicasäure,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , welche in der Angelikawurzel vorkommt, in wasserhellen Säulen krystallisirt, bei  $45^\circ$  schmilzt und bei  $190^\circ$  siedet. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich. Ferner die Methylcrotonsäure oder Tiglinsäure,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ , welche im Crotonöl und im Römisch-Camillenöl vorkommt, in Prismen oder Tafeln krystallisirt, bei  $64^\circ$  schmilzt und bei  $198^\circ$  siedet, dann die Allylessigsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , eine bei  $182^\circ$  siedende Flüssigkeit.

## C<sub>6</sub> Gruppe.

### Hexylverbindungen.

Noch weniger vollständig gekannt und minder aufgeklärt in ihrer Constitution sind die Verbindungen der C<sub>6</sub>-Reihe.

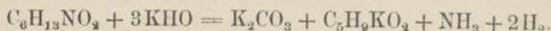
In diese Reihe gehört eine Klasse von Körpern, die von äusserster Wichtigkeit für den Lebensprocess sind und ihren Namen dem Umstande verdanken, dass sie fast alle Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss besitzen, wie diese beiden Elemente Wasser bilden, die sogenannten Kohlenhydrate.

Wir erwähnen hier den normalen Hexylalkohol, welcher als Buttersäureäther im ätherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum* vorkommt und bei 158° siedet; und den durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mannit als Jodid und aus diesem durch Behandlung mit Silberoxyd erhaltenen secundären Hexylalkohol, welcher bei 137° siedet. Ausserdem sind, analog der Darstellungsweise des Trimethylcarbinols (S. 130) durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Butyrylchlorid und auf Isobutyrylchlorid, ferner von Zinkäthyl auf Aethylchlorid eine Reihe von tertiären Hexylalkoholen (Dimethylpropylcarbinol, bei 115° siedend, Dimethylisopropylcarbinol, bei 113° siedend und Diäthylmethylcarbinol, bei 120° siedend) dargestellt worden.

Als einbasische Säure dieser Reihe ist zu erwähnen:

Capronsäure C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, welche in der Butter und in anderen Fetten vorkommt. Sie siedet bei 205° und ist in Wasser schwer löslich.

Ferner ist hervorzuheben eine Glycolsäure dieser Reihe, die Leucinsäure C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> und deren Amidosäure, die zu ihr in demselben Verhältniss steht, wie das Glycocoll zur Aethylglycolsäure, das **Leucin**, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>(NH<sub>2</sub>)COOH. Das Leucin kommt im Pankreas, im Speichel etc. vor und ist auch ein Zersetzungsproduct der Eiweisskörper. Es bildet weisse, in Wasser lösliche, bei 170° schmelzende Blättchen und liefert mit Kaliumhydrat geschmolzen unter Ammoniak- und Wasserstoffentwicklung Kaliumcarbonat und baldriansaures Kalium:



Von hervorragender Bedeutung ist die

**Citronensäure**, *Acidum citricum*.  $C_6H_8O_7$ . Sie ist eine Tricarbonsäure, also dreibasisch. Sie kommt in den Citronen und anderen sauren Früchten vor, wird aus dem Citronensaft dargestellt und krystallisirt in grossen wasserhellen Säulen mit einem Molecül Wasser. Sie löst sich in 4 Thln. Wasser und Alkohol und ist an feuchter Luft zerfliesslich. In wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sie sich unter Schimmelbildung.

Künstlich ist sie aus dem symmetrischen Dichloraceton  $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$  dargestellt worden, indem dieses durch Blausäure und Salzsäure in die Dichloracetonensäure  $CH_2Cl.C(OH).CH_2Cl$  (vergl.

S. 133) und letztere mittelst Cyankalium in die Dicyanaceton-  

$$CN.CH_2.C(OH).CH_2.CN$$
 säure übergeführt wurde. Durch Zer-

setzung der Cyanaceton-  

$$CO_2H$$
 säure mit Salzsäure endlich wurde die Citronensäure  $CO_2H.CH_2.C(OH).CH_2.CO_2H$  erhalten.

Beim Erhitzen über  $150^\circ$  giebt sie Wasser aus, und es bleibt Aconitsäure  $C_6H_6O_6$ , (bei  $140^\circ$  schmelzend) zurück, die weiter erhitzt unter Kohlensäureentwicklung in die beiden isomeren Säuren, Citraconsäure (bei  $80^\circ$  schmelzende, zerfliessliche, vierseitige Säulen) und Itaconsäure, (bei  $160^\circ$  schmelzende Rhomben-octaëder)  $C_5H_6O_4$ , übergeht. Diese beiden Dicarbonsäuren der  $C_5$ -Reihe können die eine in die andere übergeführt werden, ausserdem liefert die Citraconsäure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure eine dritte isomere Säure, die Mesaconsäure,  $C_5H_6O_4$  (dünne, bei  $200^\circ$  schmelzende Prismen), während noch eine vierte isomere Säure, Paraconsäure (bei  $70^\circ$  schmelzend) auf indirectem Wege aus der Itaconsäure, durch Addition von Salzsäure zu derselben und Zersetzen des Products mit Wasser, gewonnen werden kann.

Die Citronensäure liefert als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der anderen Metalle (namentlich die neutralen Salze) schwer löslich sind. Hervorzuheben sind:

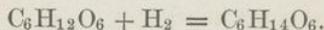
Citronensaures Calcium,  $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ , ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem jedoch ganz unlöslich ist und daher beim Kochen seiner kalt gesättigten Lösung sich ausscheidet (charakteristisch für Citronensäure).

Citronensaures Magnesium, *Magnesia citrica*,  $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$ , erhalten durch Neutralisation von Citronensäure mit Magnesiumcarbonat, ist eine in Wasser sich langsam aber reichlich lösende krystallinische Masse.

Citronensaures Eisenoxyd, *Ferrum citricum oxydatum*,  $Fe_2(C_6H_5O_7)_2$ , durch Auflösen von Ferrihydrat in Citronensäure zu erhalten, bildet eine braunrothe, in Wasser leicht lösliche Masse. Ausser diesem Salz war früher noch eine Doppelverbindung von citronensaurem Eisenoxyd mit citronensaurem Ammonium officinell, *Ferrum citricum ammoniatum*, die ebenfalls eine rothbraune, amorphe, in Wasser leicht lösliche Substanz darstellt.

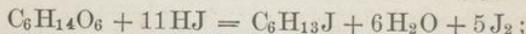
Als sechsatomiger Alkohol der Hexylgruppe ist noch hervorzuheben der

**Mannit**,  $C_6H_{14}O_6$ , der im Pflanzenreiche sehr verbreitet, vorzüglich aber in der Manna (dem eingetrockneten Saft der Mannaesche) sich findet. Er steht in naher Beziehung zu den verschiedenen Zuckerarten und kann aus ihnen durch Reduction gewonnen werden:



Er krystallisirt in Prismen oder Nadeln, die bei 166° schmelzen, verliert beim Erhitzen auf 200° ein Mol. Wasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig. In Berührung mit Käse und Kreide zerfällt er bei 40° in Alkohol, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

Er vereinigt sich mit Säuren zu Aethern. Mit Jodwasserstoffsäure digerirt, liefert er ein secundäres Hexyljodid:



mit Salpetersäure liefert er einen Salpetersäure-Aether, Nitromannit,  $C_6H_8(ONO_2)_6$ , welcher in Nadeln krystallisirt, bei 108° schmilzt und bei 120° explodirt. Durch Oxydation geht der Mannit in Mannitsäure,  $C_6H_{12}O_7$ , und Zuckersäure  $C_6H_{10}O_8$  über.

Isomer mit Mannit ist Dulcitol,  $C_6H_{14}O_6$ , welcher ebenfalls ein sechsatomiger Alkohol ist, grosse Krystalle bildet, ein Nitrodulcitol,  $C_6H_8(NO_2)_6$ , liefert und sich in allen Reactionen dem Mannit ähnlich verhält. Er schmilzt bei 188° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Oxydation geht er in Schleimsäure,  $C_6H_{10}O_8$ , über.

Zuckersäure und Schleimsäure,  $C_6H_{10}O_8$ , entstehen bei der Oxydation vieler Zucker- und Gummisorten. Die Zuckersäure krystallisirt nicht und ist zerfliesslich, die Schleimsäure krystallisirt und ist in Wasser fast unlöslich. Sie sind beide zweibasische Säuren.

Dem Mannit schliessen sich zwei zuckerähnliche Stoffe an, die durch den Mindergehalt von  $H_2O$  sich von ihm unterscheiden, Quercit und Pinit,  $C_6H_{12}O_5$ . Beide krystallisiren und zersetzen sich beim Erhitzen. Quercit kommt in den Eicheln, Pinit im Harze von *Pinus lambertiana* (in Californien) vor.

Die Kohlenhydrate werden später für sich abgehandelt werden.

---

Der Verbindungen mit höherem Kohlenstoff sind nur wenige in jeder Gruppe hervorzuheben, wir werden sie daher ohne Gruppengliederung nach einander erwähnen. Ihre Constitution ist meist noch unbekannt.

Normaler Heptylalkohol, Oenanthylalkohol,  $C_7H_{16}O$ , aus Oenanthaldehyd dargestellt, siedet bei  $177^\circ$ .

Oenanthaldehyd, Oenanthol,  $C_7H_{14}O$ , durch trockene Destillation des Ricinusöls zu erhalten, siedet bei  $154^\circ$ .

Oenanthylsäure,  $C_7H_{14}O_2$ , entsteht bei der Oxydation des Ricinusöls, ist fast unlöslich in Wasser und siedet bei  $223^\circ$ .

Secundärer Octylalkohol, Caprylalkohol,  $C_8H_{18}O$ , wird aus Ricinusöl dargestellt. Er ist ein bei  $181^\circ$  siedendes Oel.

Caprylsäure,  $C_8H_{16}O_2$ , kommt neben Capronsäure vor, krystallisirt unter  $15^\circ$ , siedet bei  $234^\circ$  und ist in Wasser fast unlöslich.

Pelargonsäure,  $C_9H_{18}O_2$ , kommt im Geranienöl vor, schmilzt bei  $12^\circ$ , siedet bei  $254^\circ$  und ist fast unlöslich in Wasser.

Caprinsäure,  $C_{10}H_{20}O_2$ , kommt neben Capronsäure und Caprylsäure vor, bildet eine bei  $30^\circ$  schmelzende, bei  $270^\circ$  siedende, schweissähnlich riechende, krystallinische Masse.

In den Fetten und Oelen kommen noch einige Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte vor. Die Fette und Oele sind nämlich fast ohne Ausnahme ein Gemenge von neutralen Glycerinäthern einiger einbasischen Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt. Aus diesen Aethern, Glyceriden, gewinnt man die Säuren entweder durch Verseifung, d. h. indem man sie durch Alkalien zersetzt, die Säure an das Alkali bindet und das Glycerin in Freiheit setzt, oder indem man sie durch erhitzten Wasserdampf zerlegt. Die Säuren, welche in den Fetten aufgefunden und isolirt worden sind, sind:

Laurostearinsäure,  $C_{12}H_{24}O_2$ , aus dem Fette verschiedener Lorbeerarten, schmilzt bei  $44^{\circ}$ ;

Myristinsäure,  $C_{14}H_{28}O_2$ , aus der Muskatbutter, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $54^{\circ}$ .

**Palmitinsäure**,  $C_{16}H_{32}O_2$ , **Stearinsäure**,  $C_{18}H_{36}O_2$  und **Oelsäure**,  $C_{18}H_{34}O_2$ , welche als Glyceride die meisten Fette und Oele zusammensetzen. Die Palmitinsäure schmilzt bei  $62^{\circ}$ , die Stearinsäure schmilzt bei  $69^{\circ}$ , die Oelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei  $4^{\circ}$  erstarrt, alsdann aber erst bei  $14^{\circ}$  schmilzt. Die Oelsäure ist nicht unzersetzt flüchtig. Durch Salpetrigsäureanhydrid wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, indem sie in eine isomere Modification, die bei  $44^{\circ}$  schmelzende Elaïdinsäure, übergeht.

Man trennt diese drei Säuren, nachdem man sie aus ihrer Verbindung mit Glycerin in Freiheit gesetzt, so von einander, dass man sie zuerst stark presst, wodurch die Oelsäure abgeschieden wird, dann durch häufiges Umkrystallisiren oder durch partielle Fällung die Palmitinsäure von der Stearinsäure scheidet. Die partielle Fällung geschieht in der Weise, dass man sie in das Kaliumsalz verwandelt, dieses mit einer nicht hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Fettsäuren zum Theil ausfällt, die gefällten Säuren wieder in das Kaliumsalz verwandelt, dieses wieder mit einer unzureichenden Menge Salzsäure zersetzt, und diese Operation so oft wiederholt, bis die gefällte Fettsäure einen constanten Schmelzpunkt zeigt. Bei der partiellen Fällung wird nämlich die Stearinsäure zuerst ausgeschieden.

Unsere Stearinkerzen bestehen aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure.

In den Knochenhöhlen des Schädels mancher Walfische kommt ein Fett vor, **Walrath**, *Cetaceum*, genannt, welches

kein Glycerid ist, sondern der Palmitinsäure-Aether eines eintomigen Alkohols, des Cetylalkohols,  $C_{16}H_{34}O$ , der bei  $55^{\circ}$  schmilzt. Auch die Wachsorten sind Aether einbasischer Alkohole, und zwar besteht das chinesische Wachs hauptsächlich aus dem Aether des Cerotylalkohols,  $C_{27}H_{56}O$ , mit der Cerotinsäure,  $C_{27}H_{54}O_2$ , also aus Cerotinsäure-Cerotyläther,  $C_{27}H_{55}(C_{27}H_{53}O_2)$ , und das Bienenwachs hauptsächlich aus dem Aether des Melissylalkohols,  $C_{30}H_{62}O$ , mit der Palmitinsäure.

Der Oelsäure ähnlich sind die Leinölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ , welche als Glycerid in den trocknenden Oelen (Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl) vorkommt und durch Salpetrigsäureanhydrid nicht verändert wird, und die Ricinusölsäure  $C_{18}H_{34}O_3$ , im Ricinusöl als Glycerid vorkommend, ein bei  $0^{\circ}$  erstarrendes Oel, welches durch Salpetrigsäureanhydrid in Ricinelaïdinsäure (bei  $50^{\circ}$  schmelzend) umgewandelt und bei der trockenen Destillation zu Oenanthol und Oenanthylsäure zersetzt wird.

### Fette.

Die in der Natur vorkommenden Fette sind, wie bereits erwähnt, meist Gemenge von Glyceriden der Palmitinsäure,  $C_{16}H_{32}O_2$ , der Stearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_2$ , und der Oelsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ . Sie sind im Thier- und Pflanzenreich sehr verbreitet. Bei den Thieren finden sie sich hauptsächlich unter der Haut, um die Eingeweide und auf den Muskeln, bei den Pflanzen vorzüglich in den Samen. In reinem Zustande sind sie farblos, ohne Geruch und Geschmack, jedoch sind sie meist wegen eingetretener geringer Zersetzung oder wegen geringer Beimengungen gelblich gefärbt und besitzen dann Geruch und Geschmack.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Fette entweder flüssig oder fest, was durch das verschiedene Verhältniss zwischen Oelsäure-Glycerinäther (Olein) und den Glyceriden der Palmitin- und Stearinsäure (Palmitin und Stearin) bedingt ist. Das Stearin nämlich,  $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ , schmilzt erst bei  $71^{\circ}$ , das Palmitin  $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$  bei  $61^{\circ}$ , das Olein  $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$  dagegen ist auch unter  $0^{\circ}$  noch flüssig. Wenn demnach bei einem Fett das Olein vorherrscht, so ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wenn hingegen das Palmitin und namentlich das Stearin vorherrscht, so ist das betreffende Fett bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei um so höherer Temperatur, je weniger Olein und je mehr Stearin es enthält. Die festen Fette heissen je nach ihrer Consistenz Talg, Butter, Schmalz, die flüssigen Fette heissen fette Oele. Alle festen Fette sind schon unter  $100^{\circ}$  schmelzbar.

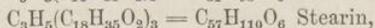
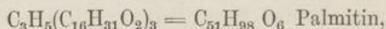
In Wasser sind sie unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether leicht löslich. Auf Papier und Holz erzeugen sie durchscheinende, beim Erwärmen nicht verschwindende Flecke, die sog. Fettflecke. Sie lassen sich, ohne Veränderung zu erleiden, bis auf etwa 300° erhitzen, in höherer Temperatur jedoch werden sie vollständig zersetzt. Es entstehen dabei verschiedene Kohlenwasserstoffe, verschiedene Säuren, darunter Kohlensäure, und andere meist unangenehm riechende Stoffe, darunter Acrolein. Sie sind alle specifisch leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben.

Durch Alkalien und alkalische Erden werden die Fette in Glycerin und Fettsäure zerlegt, welche mit dem Alkali (oder der alkalischen Erde) sich zum Salz vereinigt. Die fettsauren Salze der Alkalien (Kalium und Natriumsalze) heissen Seifen. In derselben Weise werden die Fette auch durch Zinkoxyd und Bleioxyd zerlegt, die dabei entstehenden Metallsalze heissen Pflaster.

An der Luft erleiden die Fette meist eine Veränderung. Einige von ihnen werden allmählich selbst wenn sie chemisch rein waren, zu einer durchsichtigen festen Masse, sie trocknen ein (trocknende Oele). Dabei nehmen sie Sauerstoff aus der Luft auf, werden also höher oxydirt. Die trocknenden Oele enthalten stets ausser den gewöhnlichen Glyceriden noch die Glycerinäther kohlenstoffreicher ungesättigter Säuren (namentlich der Leinölsäure), welche im Verhältniss zum Kohlenstoff meist noch weniger Wasserstoff enthalten als die Oelsäure. Diese ungesättigten Glyceride nehmen aus der Luft Sauerstoff auf und werden dadurch fest.

Andere dagegen halten sich in chemisch reinem Zustande unverändert, da sie jedoch meist fremde Beimengungen, namentlich Eiweisskörper, Schleim etc. enthalten, so gerathen sie nach einiger Zeit in eine Art Gährung, die fetten Säuren werden in Freiheit gesetzt und ertheilen dem Fett ihren Geruch und Geschmack. Die Fette werden ranzig. Bei den trocknenden Oelen verhindern diese Beimengungen das Eintrocknen. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Fette in der Kälte nicht angegriffen, dagegen werden die Eiweisskörper etc. dadurch schnell zerstört. Um daher die Fette von ihren Begleitern zu befreien, werden sie mit etwa 3–4 Procent concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, die Schwefelsäure sinkt mit den verkohlten Eiweissstoffen zu Boden und kann entfernt werden. Man nennt dies das Raffiniren. Das Brennöl wird auf diese Weise raffinirt, weil seine Verunreinigungen sonst im Docht verkohlen und denselben verstopfen würden.

Unter den thierischen Fetten heben wir hervor: Menschenfett, Rindstalg, Hammeltalg und Schweinefett, welche alle aus Gemengen von Palmitin, Stearin und Olein bestehen:



Die Bestandtheile der Fette besitzen also ein ausserordentlich hohes Moleculargewicht.

Wir erwähnen ausserdem noch die Butter, welche neben diesen Glyceriden die Glycerinäther der Buttersäure,  $C_4H_8O_2$ , Capronsäure,  $C_6H_{12}O_2$ , Caprylsäure,  $C_8H_{16}O_2$ , und Caprinsäure,  $C_{10}H_{20}O_2$ , enthält.

In den pflanzlichen Fetten scheint das Olein vorzuwalten, sie sind daher meist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Wir heben hervor:

Olivöl oder Baumöl, welches in den fleischigen Theilen der Oliven enthalten ist und durch Auspressen derselben gewonnen wird. Es wird einige Grade unter  $0^\circ$  fest.

Cocusnussöl, aus den Cocusnuskernen zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es schmilzt bei  $20^\circ$ .

Palmöl, aus *Cocos butyracea* gewonnen, schmilzt bei  $27^\circ$ .

Mandelöl, durch Auspressen der Mandeln erhalten. Es erstarrt bei  $-27^\circ$ .

Alle diese Oele trocknen nicht ein. Zu den trocknenden Oelen gehören:

Crotonöl, aus den Samen von *Croton tiglium* durch Auspressen gewonnen.

Ricinusöl, aus den Samen von *Ricinus communis* durch Auspressen zu erhalten, dickes farbloses Oel von scharfem Geschmack.

Leinöl, aus den Leinsamen gewonnen. Hellgelbes, eigenthümlich riechendes und schmeckendes Oel, trocknet rasch aus und findet daher bei der Firnissbereitung Anwendung.

Hanföl, aus den Hanfsamen gewonnen. Wird ebenfalls zu Firniss verwendet.

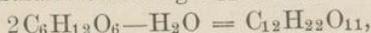
Mohnöl, aus den Mohnsamen. Hellgelbes dünnflüssiges Oel, hauptsächlich zu Speisen, doch auch zu Firnissen verwendet.

## Kohlenhydrate.

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Klasse von Körpern, die sämmtlich der Hexylgruppe angehörend, Wasserstoff und Sauerstoff, wenn auch in verschiedenen Mengen, doch meist in dem Verhältniss besitzen, wie diese Elemente Wasser bilden. Sie sind im Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet und machen den wichtigsten Bestandtheil des Pflanzenleibes aus. Sie bilden eine Gruppe nahe verwandter Körper, sind entweder gährungsfähig, oder können doch meist leicht in gährungsfähige Stoffe übergeführt werden.

Die Gruppe der Kohlenhydrate zerfällt in drei Unterabtheilungen: die erste hat die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$ ,

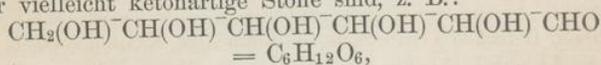
die zweite kann als Anhydride der ersten betrachtet werden und hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_{11}$ :



die dritte endlich als zweite Anhydride mit der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$ . Ihr Molecül ist jedenfalls ein Vielfaches von  $C_6H_{10}O_5$ .

Die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$  besitzen: Traubenzucker, Fruchtzucker, Galactose; die Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_{11}$ : Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Melitose, Melezitose, Trehalose; die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$ : Dextrin, Gummi, Glycogen, Stärkemehl, Cellulose, Tunicin, Pflanzenschleim.

Ueber die Constitution dieser Körper ist noch nichts mit Sicherheit festgestellt worden. Dass in der  $C_6$  Gruppe die Zahl der Isomeren eine ausserordentlich grosse sein kann, leuchtet ein, sind doch schon 5 Kohlenwasserstoffe  $C_6H_{14}$  und 5 sechswerthige Alkohole denkbar, von denen wir den Mannit und den Dulcit kennen gelernt haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Körper  $C_6H_{12}O_6$  aldehydartige oder vielleicht ketonartige Stoffe sind, z. B.:



und dass alsdann die Körper  $C_{12}H_{22}O_{11}$  durch Zusammenlagerung zweier Molecüle  $C_6H_{12}O_6$  unter Abspaltung eines Molecüls Wasser entstanden sind, etwa wie das Diglycol aus Glycol.

Die in Wasser löslichen Kohlenhydrate zeigen die Eigenthümlichkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen, sie sind optisch activ, wie wir es schon bei der Weinsäure kennen gelernt haben. Sie sind alle indifferent, d. h. weder Basen noch Säuren, zersetzen sich beim Erhitzen in eine Menge von Stoffen niederer Constitution und hinterlassen Kohle. Durch oxydirende Mittel werden sie in Zuckersäure oder Schleimsäure übergeführt, schliesslich in Oxalsäure.

**Traubenzucker**, Glycose, Krümelzucker, Dextrose,  $C_6H_{12}O_6$ , ist stets neben Fruchtzucker in den Trauben, Feigen, Kirschen und vielen anderen süssen Früchten, ferner im Honig enthalten. In geringer Menge kommt er in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Harn der Diabetiker vor und entsteht aus dem Rohrzucker neben

Fruchtzucker bei Einwirkung verdünnter Säuren auf denselben, ferner aus den meisten Kohlenhydraten, als Gummi, Stärkemehl, Cellulose, auch aus vielen sog. Glycosiden (siehe später), durch die Einwirkung von Speichel, Pancreassaft, Darmsaft, Diastase (s. später) etc.

Man erhält den Traubenzucker anfangs als dicken Syrup, allmählich aber krystallisirt er aus seiner concentrirten Lösung in blumenkohlartigen Massen heraus und enthält dann 1 Mol. Krystallwasser, aber aus absolutem Alkohol, ebenso aus Wasser bei ca. 65° krystallisirt er wasserfrei. Er dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts und zwar in frisch bereiteter Lösung etwa doppelt so stark als nach längerem Stehen oder nach kurzem Kochen seiner Lösung.

Auf 170° erhitzt, spaltet er Wasser ab und verwandelt sich in Glycosan,  $C_6H_{10}O_5$ , bei stärkerem Erhitzen verliert er noch mehr Wasser und geht in Caramel über, ein braungefärbtes Gemenge verschiedener Verbindungen, die sämmtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, wie diese Elemente Wasser erzeugen, enthalten. Bei noch stärkerem Erhitzen liefert er Grubengas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure, Aldehyd, Aceton etc., während eine grossblasige, glänzende Kohle zurückbleibt.

Der Traubenzucker vereinigt sich mit Basen, wird aber sehr leicht dadurch tiefgreifend zersetzt, ferner mit Kochsalz, giebt mit vielen organischen Stoffen, namentlich Säuren, ätherartige Verbindungen (Glucoside), welche sich den Glyceriden ähnlich verhalten.

Bei Gegenwart von Basen oxydirt sich der Traubenzucker leicht. So verwandelt er Kupferoxyd in alkalischer Lösung schon in der Kälte in Kupferoxydul. Diese Eigenschaft wird zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers in manchen Lösungen (z. B. im Harn) benutzt.

Man löst Kupfersulfat unter Zusatz von Weinsäure in Natronlauge, bringt diese Lösung zum Kochen und setzt die zu prüfende Flüssigkeit hinzu. Entsteht in der tiefblauen Flüssigkeit ein rother Niederschlag von Kupferoxydul, so ist die Gegenwart von Traubenzucker nachgewiesen.

Durch Salpetersäure wird der Traubenzucker zu Zucker-

säure, Weinsäure und Oxalsäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu Mannit reducirt.

In Berührung mit Fermenten wird der Traubenzucker leicht zerlegt, Hefe erzeugt die alkoholische, Käse die Buttersäure- und Milchsäuregährung.

Gährung. Ein in Fäulniss begriffener Stoff bewirkt häufig die Zersetzung anderer für sich nicht veränderlicher Stoffe, man nennt dann den faulenden Stoff Ferment, den durch das Ferment zerfallenden Stoff gährungsfähig. Die Art des Zerfallens gährungsfähiger Körper wird durch die Natur des Ferments bedingt. Das Ferment selbst aber nimmt nur insofern an der Gährung theil, als es dieselbe bewirkt, seine Elemente treten nicht in die Producte der Gährung ein. Das Ferment kann eine organische, leicht zersetzbare Verbindung sein, oder ein organisirtes Wesen. So sind fast alle Eiweisskörper und die ihnen nahestehenden Stoffe gährungserregend. Zu ihnen gehören:

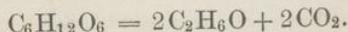
Diastase, eine in keimenden Getreidesamen durch Zersetzung des Klebers entstehende Substanz.

Synaptase oder Emulsin, eine in den Mandeln vorkommende, der Diastase sehr ähnliche Substanz.

Der lösliche Theil der Hefe, der Speichel, der Pancreassaft u. a.

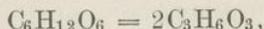
Von organisirten Fermenten existiren ebenfalls verschiedene Arten:

Hefe, Ferment der Alkoholgährung. Die Hefe besteht aus mikroskopischen Pflanzenzellen (*Mycoderma cerevisiae*), die kettenförmig sich aneinander reihend durch Knospung sich fortpflanzen. Aber nicht nur die Gegenwart der Hefe, sondern ihr Leben ist nothwendig, um die Gährung zu unterhalten, mit dem Absterben der Hefe hört auch die Gährung auf. Durch Hefe werden die Zuckerarten zersetzt, die Hauptproducte der Zersetzung sind Aethylalkohol und Kohlensäure:

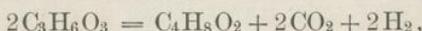


Nebenher findet aber auch die Bildung anderer Stoffe statt, vor allem die der höher constituirten Alkohole, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Gährungsamylalkohol etc., ferner entstehen Glycerin und Bernsteinsäure.

Ausser der Hefe giebt es noch verschiedene Arten von vegetabilischen Fermenten, von denen eins die Milchsäuregährung, das Zerfallen eines Mol. Zuckers in zwei Mol. Milchsäure veranlasst:



und bei fortdauernder Wirkung die Milchsäure unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung in Buttersäure überführt:



das andere die schleimige Gährung, bei welcher neben Milchsäure Mannit und Gummi auftreten, bewirkt.

Bei der Gährung mittelst organisirter Fermente scheinen durch jede besondere Art des Ferments auch dieser Art eigenthümliche Gährungsproducte zu entstehen, und es dürfte deshalb die Bildung der sog. Fuselöle bei der weingeistigen Gährung der Entwicklung anderer Organismen neben der Hefe zuzuschreiben sein.

**Fruchtzucker**,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Auch Schleimzucker, Levulose genannt, durch seine sehr geringe Krystallisationsfähigkeit und durch sein Vermögen, die Polarisationsebene nach links zu drehen, vom Traubenzucker verschieden. Er findet sich neben Traubenzucker im Honig und in den süssen Früchten und entsteht neben diesem aus dem Rohrzucker. Er ist gewöhnlich ein farbloser Syrup, kann aber, wenn auch schwierig, krystallisirt erhalten werden, ist in allen Verhältnissen in Wasser, leicht in Alkohol löslich und verhält sich Alkalien und alkalischer Kupferoxydlösung gegenüber, ebenso beim Erhitzen, wie Traubenzucker. Durch Fermente wird er in Gährung versetzt und liefert dieselben Producte wie Traubenzucker.

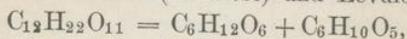
Galactose, Arabinose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , entsteht beim Kochen des Milchzuckers und des Gummi arabicum mit verdünnter Schwefelsäure, krystallisirt in rhombischen bei  $160^\circ$  schmelzenden Prismen, ist rechtsdrehend, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und verhält sich in ihren Reactionen wie Traubenzucker, nur dass sie durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden kann.

**Rohrzucker**, *Saccharum*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Der Rohrzucker

findet sich im Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrüben, des Zuckerahorns, Mais, Sorgho's und vieler anderer Pflanzen.

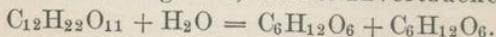
Er wird aus dem Saft des Zuckerrohrs oder der Runkelrübe gewonnen, indem man den Saft mit Kalkmilch klärt, rasch eindampft und die concentrirte Lösung krystallisiren lässt. Der so dargestellte Zucker ist der Rohzucker, der durch Umkrystallisiren gereinigt wird (Raffination).

Er krystallisirt in wasserhellen schiefen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Beim Erhitzen auf 160° schmilzt er und erstarrt beim Erkalten glasartig (Gerstenzucker). Wird er längere Zeit auf 170° erhitzt, so spaltet er sich in Traubenzucker (Dextrose) und Levulosan:



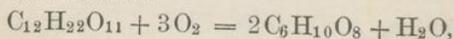
auf 200° erhitzt, verwandelt er sich in Caramel. Noch stärker erhitzt, zersetzt sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker vollständig und liefert auch dieselben Producte (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O etc.) und hinterlässt viel Kohle.

Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt der Rohrzucker Verbindungen, wie der Traubenzucker. Durch verdünnte Säuren wird er in ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker übergeführt, welches Invertzucker heisst:



Durch concentrirte Schwefelsäure wird er vollständig zersetzt, verkohlt. Alkalische Kupferoxydlösung reducirt er nach längerem Kochen und scheidet daraus Kupferoxydul ab. Sein Drehungsvermögen wird, wenn er längere Zeit in Lösung gewesen ist, geringer.

Salpetersäure verwandelt den Rohrzucker in gelinder Wärme in Zuckersäure:



beim Kochen aber in Oxalsäure:



Er ist nicht direct gährungsfähig, sondern erst nach seiner Umwandlung in Invertzucker.

**Milchzucker**, *Saccharum lactis*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, ist bis jetzt fast nur in der Milch der Säugethiere aufgefunden worden.

Die von Casein und Fett befreite Milch wird bis zum Syrup eingedampft, worauf der Milchzucker beim Erkalten der Flüssigkeit in Krusten auskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt.

Er schießt in harten rhombischen Krystallen an, hat einen schwach süßen Geschmack, ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten ein Molecül Wasser, welches sie bei  $130^{\circ}$  verlieren. Er dreht die Polarisationssebene nach rechts.

Verdünte Säuren verwandeln ihn beim Kochen in Galactose und Traubenzucker; Salpetersäure oxydirt ihn in gelinder Wärme zu Schleimsäure,  $C_6H_{10}O_8$ , beim Kochen zu Oxalsäure,  $C_2H_2O_4$ . Der Milchzucker reducirt alkalische Kupferlösung, wie Traubenzucker, aber erst beim Kochen. In der Milch erleidet er allmählich durch das sich zersetzende Casein die Milchsäuregährung, aber er kann auch in die Alkoholgährung übergeführt werden.

So erzeugen die Kalmücken und Baschkiren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk (Kumis).

Melitose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Die Melitose ist der Hauptbestandtheil der australischen Manna und krystallisirt in feinen Nadeln mit 3 Mol. Wasser  $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ . Bei  $100^{\circ}$  verliert sie 2 Mol. Wasser, bei  $130^{\circ}$  unter Zersetzung das letzte Molecül. Sie dreht die Polarisationssebene nach rechts, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Hefe zwar in Gährung versetzt, geht aber zur Hälfte in einen nicht gährungsfähigen Körper über, Eucalyn,  $C_6H_{12}O_6$ , welcher die Polarisationssebene nach rechts dreht und alkalische Kupferlösung reducirt.

Melezitose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ist in den Trieben des Lerchenbaums enthalten und ist rechtsdrehend, wird durch Alkalien nicht verändert, reducirt nicht alkalische Kupferlösung.

Trehalose oder Mycose,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ , kommt in der Trehala genannten Manna (dem Product aus einem in Syrien lebenden Insecte) und im Mutterkorn vor. Sie ist leicht löslich in Wasser, dreht die Polarisationssebene nach rechts, wird von Alkalien nicht verändert, reducirt nicht alkalische Kupferlösung und wird durch verdünnte Säuren in gährungsfähigen Zucker übergeführt.

**Stärkemehl oder Amylum**,  $C_6H_{10}O_5$ . Das Stärkemehl kommt sehr verbreitet im Pflanzenreich vor, vorzüglich in den Samen der Leguminosen, in den Kastanien, Eicheln, im Getreide und in den Kartoffeln. Es besteht aus unter dem Mikroskope sichtbaren Körnern von verschiedener Grösse

und Gestalt, welche im Innern einen Kern haben, um den die ganze Masse in concentrischen Schichten herumgelagert ist.

Das Stärkemehl ist ein feines Pulver, ohne Geruch und Geschmack, vollkommen unlöslich in Wasser. An feuchter Luft zieht es Wasser bis zu 56 Proc. an. In heissem Wasser (bei 72°) quellen die Stärkekörner auf, lösen sich zum Theil und bilden einen Kleister, der die Polarisationssebene nach rechts dreht. Verdünnte Säuren verwandeln das Stärkemehl zunächst in eine gummiartige, lösliche Substanz, Dextrin, dann in Traubenzucker.

Die Umwandlung in Dextrin erleidet das Stärkemehl auch durch Erhitzen auf 160°. Die in der gekeimten Gerste vorkommende Diastase verwandelt das in Wasser vertheilte Stärkemehl bei etwas erhöhter Temperatur in Dextrin und Maltose.

Concentrirte Salpetersäure löst das Stärkemehl auf, es entsteht dadurch eine Verbindung, die auf Zusatz von Wasser gefällt wird. Sie ist ein Salpetersäureäther des Stärkemehls und heisst Xyloidin. Mit Jod vereinigt sich das Stärkemehl zu einer unbeständigen, aber charakteristischen blauen Verbindung, wodurch man im Stande ist, die geringsten Spuren von Stärkemehl nachzuweisen.

Die wichtigsten Stärkemehlsorten, die im Handel unterschieden werden, sind: Weizenstärke (*Amylum tritici*), Kartoffelstärke (*Amylum solani*) und Arrow-root (*Amylum marantae*).

Maltose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , entsteht bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl bei 50—70° und krystallisirt mit  $1H_2O$  in harten, feinen Nadeln. Ihre Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts und reducirt alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Traubenzucker über.

Dem Stärkemehl nahe verwandt sind das Inulin, Lichenin, Paramylum und das Glycogen.

Das Inulin,  $C_6H_{10}O_5$ , findet sich in den Wurzeln vieler Pflanzen, vorzüglich in *Inula Helenium*, und in den Knollen der Georginen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, ohne einen Kleister zu bilden, dreht die Polarisationssebene nach links und wird durch Jod nicht blau gefärbt. Es geht durch verdünnte Säuren in Fruchtzucker über.

Das Lichenin,  $C_6H_{10}O_5$ , kommt im isländischen Moos vor. Es bildet eine durchsichtige, spröde Masse, die in heissem Wasser löslich ist, durch Jod blau gefärbt und durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt wird.

Das Paramylum,  $C_6H_{10}O_5$ , kommt in Infusorien vor, ist unlöslich in Wasser; in heissem quillt es auf ohne einen Kleister zu bilden. Es kann in Zucker übergeführt werden.

**Glycogen**,  $C_6H_{10}O_5$ , findet sich in der Leber während und kurz nach der Verdauung, verwandelt sich jedoch nach dem Tode des Thieres durch in der Leber enthaltene Fermente äusserst schnell in Zucker.

Das Glycogen ist ein weisses, in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit sich lösendes Pulver, welches durch verdünnte Säuren und Fermente leicht in Traubenzucker sich verwandelt. Durch Jod wird es weinroth gefärbt.

**Dextrin**,  $C_6H_{10}O_5$ . Wie oben erwähnt, geht das Stärkemehl durch Erhitzen auf  $160^\circ$ , oder bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch Diastase in Dextrin über, einen in Wasser löslichen gummiähnlichen Stoff, welcher die Polarisationsebene sehr stark nach rechts dreht und dieser Eigenschaft seinen Namen dankt. Das Dextrin wird im Grossen dargestellt, indem man Stärkemehl mit Wasser, dem man 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt hat, befeuchtet, an der Luft trocknen lässt und nach dem Trocknen auf  $110^\circ$  erhitzt.

Das Dextrin bildet eine farblose, amorphe Masse, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Jod nicht blau gefärbt und liefert bei der Oxydation Oxalsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Diastase wird es in Traubenzucker übergeführt.

**Gummi**. Man bezeichnet mit Gummi eine Anzahl von amorphen harzähnlichen Stoffen, welche mit Wasser eine dickflüssige klebrige Masse bilden, indem sie sich entweder darin auflösen oder nur damit aufquellen. Durch Alkohol werden sie aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Sie drehen die Polarisationsebene je nach ihrer Abstammung nach rechts oder nach links. Das arabische Gummi besteht hauptsächlich aus der Arabinsäure oder Gummisäure  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

**Cellulose** oder Pflanzenfaser,  $C_6H_{10}O_5$ . Die Wand der Pflanzenzellen, also das Skelett der Pflanzen, ist Cellulose. Zu ihrer Reindarstellung bedient man sich der Baumwolle oder des Papiers. Sie ist eine weisse durchscheinende Masse,

unlöslich in Wasser, löst sich in einer ammoniakalischen Lösung des basischen Kupfercarbonats und wird durch Säuren daraus gefällt, durch einen grossen Ueberschuss aber wieder gelöst. Sie wird durch Jod nicht blau gefärbt. Bringt man sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so quillt sie anfangs auf, löst sich allmählich und wird durch Wasser in weissen Flocken wieder ausgeschieden. Dieser Körper wird durch Jod blau gefärbt, ist also veränderte Cellulose und heisst Amyloid.

Lässt man ungeleimtes Papier, welches fast reine Cellulose ist, einige Secunden in Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, liegen und wäscht es dann mit Wasser gut ab, so wird es pergamentartig, Pergamentpapier.

Es beruht diese Umwandlung auf oberflächlicher Bildung von Amyloid.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Cellulose in Oxalsäure über. Lässt man aber die Cellulose (Baumwolle) in einem Gemisch concentrirter Salpetersäure (1 Theil) und Schwefelsäure (3 Theile) einige Minuten lang liegen, so verwandelt sie sich, ohne sich zu lösen, in sog. Nitrocellulose, Pyroxylin, **Schiessbaumwolle**, welche mit einem glühenden Körper zusammengebracht, verpufft und höchst explosiv ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn die obigen Verhältnisse zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure geändert werden, so erfolgt nicht so starke Nitrirung, und es entsteht eine Substanz, welche in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich ist, das **Collodium**, das in der Photographie vielfache Anwendung findet.

Diese sogenannten Nitrokörper sind aber nichts anderes als Salpetersäure-Aether, wie z. B. das Nitroglycerin, wir haben schon bei den Methylderivaten den Unterschied zwischen Salpetersäure-Aethern und Nitrokörpern kennen gelernt und werden später bei den sog. aromatischen Körpern noch einmal Gelegenheit finden, auf diesen Unterschied zurückzukommen.

Durch reducirende Mittel geht die Schiessbaumwolle und das Collodium wieder in gewöhnliche Baumwolle über.

In den Säcken einiger niederer Thiere hat man einen der Cellulose ähnlichen, vielleicht damit identischen Stoff gefunden, das Tunicin.

Pflanzenschleim findet sich in vielen Pflanzen, in hervorragender Quantität in der Althäawurzel, im Carrageenmoos, in den Leinsamen, den Quittenkernen etc. In kaltem Wasser quillt er zu einer schleimigen Gallerte auf, wird aber von heissem Wasser gelöst. Durch Alkohol wird er gefällt. Je nach der Herkunft unterscheidet man verschiedene Arten von Schleim, welche auch in der Zusammensetzung etwas differiren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird jeder Schleim in Gummi und Zucker übergeführt.

Den Schleimen sehr ähnlich sind die sogen. Pectinstoffe, welche in den Rüben und den fleischigen Früchten vorkommen.

---

Mit den Kohlenhydraten nahe verwandt sind einige Körper, welche gährungsunfähig sind, die wir aber hier gleich folgen lassen.

Sorbin,  $C_6H_{12}O_6$ , aus dem Vogelbeersaft erhalten. Das Sorbin krystallisirt in farblosen Rhombenoctaedern, schmeckt süss wie Rohrzucker, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es reducirt alkalische Kupferlösung, dreht die Polarisationsebene nach links, aber es wird weder durch Hefe in Gährung versetzt, noch durch verdünnte Säuren in Zucker verwandelt. Beim Erhitzen verliert es Wasser und zersetzt sich.

Inosit,  $C_6H_{12}O_6$ , enthalten im Muskelfleisch, im Lungengewebe, im Gehirn und in den unreifen Leguminosen. Er krystallisirt blumenkohlartig mit 2 Mol. Wasser, die er bei  $100^\circ$  verliert, ist selbst der alkoholischen Gährung nicht fähig, wird auch durch Säuren nicht in gährungsfähigen Zucker übergeführt, dagegen erleidet er durch faulende thierische Stoffe die Milchsäuregährung. Er ist optisch inactiv.

Zu den Kohlenhydraten in naher Beziehung steht eine grosse Klasse von Körpern, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet, ätherartige Verbindungen irgend eines Zuckers, gewöhnlich des Traubenzuckers, mit irgend einem oder mehreren anderen Stoffen sind. Sie heissen Glycoside und können sowohl durch Fermente, als auch durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren zersetzt werden in Zucker und in den anderen Bestandtheil.

Der mit dem Zucker verbundene Stoff gehört fast immer einer Reihe von Stoffen an, die wir bis jetzt der Betrachtung noch nicht unterzogen haben, weil sie durch die eigenthümliche gegenseitige Verkettung der Kohlenstoffatome eine in sich abgeschlossene grosse Gruppe bilden. Wir wollen daher die Besprechung der Glycoside derjenigen der sog. aromatischen Verbindungen folgen lassen.

### Harnsäure und ihre Derivate.

Wir haben die Harnsäure unter den Propylverbindungen, zu denen sie gehört, sowohl wegen ihrer verwickelten Constitution nicht abgehandelt, als auch, weil wir sie dann von einem grossen Theil ihrer Derivate, welche in die Aethylreihe gehören, hätten trennen müssen.

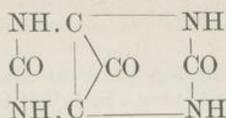
Die Harnsäure kommt frei und in Form von Salzen im Harne aller Wirbelthiere vor, in geringer Menge im Harn der Säugethiere (in sehr geringer Menge bei den Pflanzenfressern, bei welchen sie durch die Hippursäure ersetzt wird), reichlich in den Secreten der Vögel, Amphibien und vieler Insecten. Zuweilen setzt sie sich in der Harnblase ab und bewirkt so die Entstehung von Blasensteinen. Sie wird aus den Schlangensexcrementen, die fast ganz aus harnsaurem Ammonium bestehen, dargestellt. Synthetisch ist sie durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff auf  $200^{\circ}$  dargestellt worden.

Die **Harnsäure**,  $C_5H_4N_4O_3$ , ist ein weisses, leichtes krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sie bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, von denen das saure Kalium- und das saure Ammoniumsalz zu erwähnen sind; ersteres weil es wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reinigung der Harnsäure benutzt wird; letzteres, weil es das Material zur Darstellung derselben liefert. Endlich sei noch das Lithiumsalz, als das am leichtesten in Wasser lösliche, hier hervorgehoben.

Die Harnsäure wird durch Hitze zersetzt. Es entweichen Kohlensäure und Cyansäure als Ammoniumsalze, und es bleibt stickstoffhaltige Kohle zurück.

Man hat aus der Harnsäure eine sehr grosse Zahl von

Derivaten dargestellt und dadurch die Constitution der verwickelt zusammengesetzten Säure ermittelt:

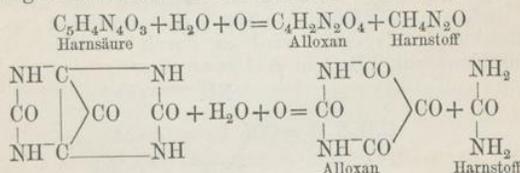


d. h. die Säure besteht aus zwei Harnstoffmoleculen, in denen 4H durch das vierwerthige Radical  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \text{CO}$  ( $\text{C}_3\text{O}$ ) ersetzt

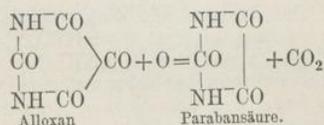
sind. Es verlaufen nun alle Reactionen der Harnsäure in der Weise, dass die Elemente des Wassers in das Harnsäuremolecul eintreten und eine Sprengung desselben in Harnstoff (welcher während der Reaction auch gleich weiter zersetzt werden kann) und in ein Harnstoffderivat bewirken.

So kann die Harnsäure leicht oxydirt werden, und es entstehen je nach der Dauer und der Energie der Oxydation, ferner je nachdem die Oxydation in saurer oder in alkalischer Lösung bewirkt wird, verschiedene Producte.

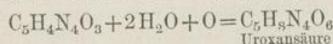
1) Salpetersäure zersetzt die Harnsäure bei gemässiger Einwirkung in Harnstoff und Alloxan oder Mesoxylharnstoff:

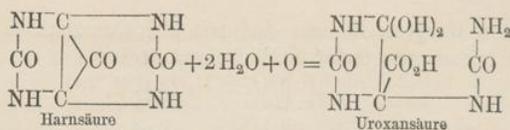


bei stärkerer Einwirkung, z. B. beim Eindampfen der Harnsäure mit Salpetersäure wird das zuerst gebildete Alloxan oxydirt zu Parabansäure oder Oxalylharnstoff:

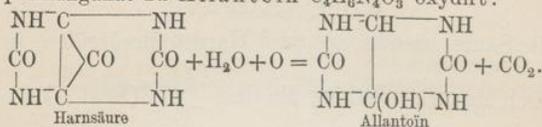


2) Eine alkalische Harnsäurelösung oxydirt sich an der Luft allmählich zu Uroxansäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ :

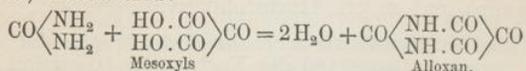




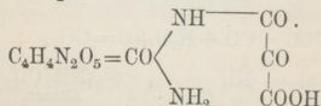
3) Dagegen wird die Harnsäure in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Allantoïn  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$  oxydirt:



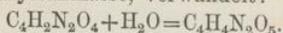
Das Alloxan oder Mesoxylharnstoff  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$  ist ein Substitutionsproduct des Harnstoffs, in welchem 2H der beiden  $\text{NH}_2$  durch den Molecülrest der Mesoxalsäure  $\text{COOH.CO.COOH}$  (s. S. 123) ersetzt sind:



Es scheidet sich beim Eintragen der Harnsäure in Salpetersäure aus, bildet farblose leicht lösliche Prismen, färbt die Haut roth und ertheilt derselben widrigen Geruch. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es zu Harnstoff und Mesoxalsäure zersetzt, indem es die Elemente von  $2\text{H}_2\text{O}$  aufnimmt, (s. vorstehende Gleichung), dagegen wird es durch verdünnte Kalilauge unter Aufnahme von  $1\text{H}_2\text{O}$  in Alloxansäure:



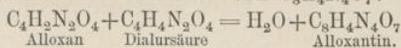
eine leichtlösliche Krystallmasse, verwandelt:



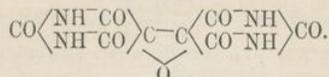
Behandelt man das Alloxan mit Zink und Salzsäure, so wird es zu Dialursäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}^- \text{CO} \\ \text{NH}^- \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}(\text{OH})$  reducirt. Die Dialursäure leitet sich von der Tartronsäure  $\text{CO}_2\text{H.CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$  in derselben Weise her, wie das Alloxan von der Mesoxalsäure, ist demnach Tartronylharnstoff.

Zwischen dem Alloxan und seinem Reductionsproduct, der Dialursäure, giebt es ein Zwischenproduct, in welches sich sowohl das Alloxan bei nicht vollständiger Reduction, wie auch die Dialursäure bei vorsichtiger Oxydation verwandeln, und welches schon

entsteht, wenn man Alloxan mit Dialursäure (beide in Lösung) vermischt; es ist das das Alloxantin  $C_8H_4N_4O_7$ :

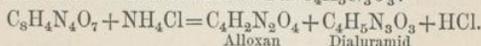


Das Alloxantin hat die Constitution:

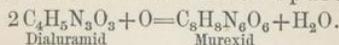


Es bildet sehr schwer lösliche Krystalle, so dass es sich bei seiner Entstehung sofort abscheidet.

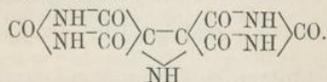
Kocht man Alloxantin mit Chlorammoniumlösung, so spaltet es sich in Alloxan und Dialuramid  $C_4H_5N_3O_3$ :



Das Dialuramid oder Uramil  $CO \left\langle \begin{array}{c} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CH.NH_2$  ist unlöslich in Wasser und liefert bei der Oxydation das Murexid,  $C_8H_8N_6O_6$ , d. i. das Ammoniumsalz der Purpursäure  $C_8H_5N_5O_6$ :



Die Purpursäure selbst, welche in freiem Zustande gar nicht bekannt ist, weil sie bei versuchter Darstellung sofort sich zersetzt, hat die Constitution:



Ihr Ammoniumsalz, das Murexid, entsteht auch beim Erhitzen von Alloxantin mit Ammoniakgas, noch leichter auf Zusatz von kohlensaurem Ammonium zu einem Gemisch von Alloxan und Alloxantin und bildet goldglänzende Blättchen, die in Wasser wenig, aber mit intensiver Purpurfarbe, in kalter Kalilauge mit indigoblauer Farbe löslich sind. Durch Säuren wird es in Alloxan und Dialuramid zersetzt.

Erhitzt man Dialursäure mit Glycerin, so findet eine weitere Reduction statt, und es entsteht Hydurilsäure  $C_8H_6N_4O_6$ :



Die Hydurilsäure  $CO \left\langle \begin{array}{c} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CH-CH \left\langle \begin{array}{c} CO-NH \\ CO-NH \end{array} \right\rangle CO$  krystallisirt mit  $2H_2O$  in schwer löslichen Prismen und liefert bei weiterer Reduction die Barbitursäure oder Malonylharnstoff  $C_4H_4N_2O_3 = CO \left\langle \begin{array}{c} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CH_2$ . Letztere Verbindung, welche in



$= \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^- \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \text{CH}_2 \end{array}$ , so dass wir auch hier wieder wie oben die drei durch Reduction aus einander entstehenden Glieder haben:

Oxalylharnstoff oder Parabansäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^- \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}^- \text{CO} \end{array}$

Glyoxylharnstoff oder Allantursäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^- \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}^- \text{CH}(\text{OH}) \end{array}$

Glycolylharnstoff oder Hydantoïn  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}^- \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \text{CH}_2 \end{array}$ .

Das Hydantoïn bildet bei 206° schmelzende Nadeln und geht beim Kochen mit Barytwasser über in Hydantoïnsäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \text{CH}_2 \end{array} \text{CO}_2\text{H}$ , welche auch durch Erhitzen von Glyceoll mit Harnstoff dargestellt werden kann, in grossen Prismen krystallisirt und bei stärkerer Einwirkung von Alkalien in Glycolsäure und Harnstoff zerfällt.

Die oben erwähnte, bei der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff entstehende Uroxansäure,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ , bildet in Wasser wenig lösliche Prismen und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Harnstoff und Allantursäure oder Glyoxylharnstoff.

Ferner kommt das bei der Oxydation der Harnsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehende Allantoïn  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_5\text{O}_3$  in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im Harn der Kälber vor, krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und beim Kochen mit Alkalien in Harnstoff und Allantursäure zerlegt werden.

Nachträglich wollen wir noch einige im thierischen Lebensprocess erzeugte Stoffe und deren Zersetzungsproducte erwähnen.

Xanthin,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ , ist ein normaler Bestandtheil vieler thierischer Gewebe und bildet ein amorphes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen.

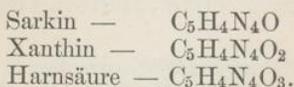
Sarkin oder Hypoxanthin,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$ , kommt im Saft der Muskeln, in der Milz, Leber, den Nieren, im Gehirn etc. vor, ist ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Pulver, das basische Eigenschaften besitzt und beim Erhitzen auf 150° sich zersetzt. In am-

moniakalischer Lösung giebt es mit Silbernitrat einen Niederschlag  $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$ .

Neben dem Sarkin kommt im Muskelfleisch das

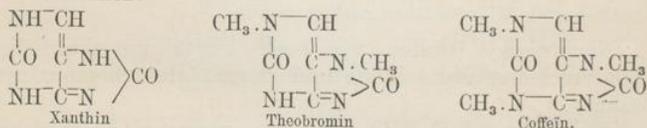
Carnin,  $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$  vor, ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches durch Salpetersäure in Hypoxanthin übergeht.

Vergleichen wir die Harnsäure mit den oben erwähnten zwei Stoffen, so finden wir, dass sie sich um je ein O von einander unterscheiden. Sie sind sich in chemischer Beziehung ähnlich und haben wahrscheinlich auch eine analoge Constitution:



Homolog dem Xanthin sind das Theobromin, Dimethylxanthin  $C_7H_8N_4O_2$ , und das Coffein, Trimethylxanthin, Methyltheobromin  $C_8H_{10}N_4O_2$ . Das Theobromin ist in den Cacaobohnen enthalten, ist in Wasser schwer löslich und bildet mit Säuren krystallisirende Salze. Das Coffein, *Coffeinum*, Thein, Kaffein,  $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ , ist im Kaffee und Thee enthalten, krystallisirt in feinen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, verliert bei  $120^\circ$  sein Krystallwasser, schmilzt bei  $234^\circ$  und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. Innerlich genommen, bewirkt es Zittern und Herzklopfen.

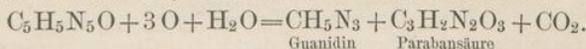
Die Constitution des Xanthins, Theobromins und Coffeins ist wahrscheinlich:



Dem Xanthin sehr nahe steht das Guanin, in welchem das eine der beiden CO durch C(NH) ausgetauscht ist, welches also statt zweier Harnstoffreste  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$  nur einen Harnstoffrest und dann einen Guanidinrest  $\text{C}(\text{NH}) \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$  enthält.

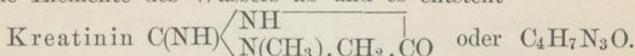
Das Guanin,  $C_5H_5N_5O$ , ist Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente, kommt ferner in geringer Menge im Guano vor und ist ein weisses Pulver, das sowohl mit Basen

als mit Säuren sich verbindet. Durch Oxydation zersetzt es sich in Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure:



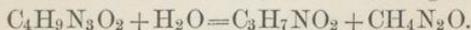
Kreatin,  $\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3) \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ , kommt im Muskelsaft der Pflanzenfresser vor, krystallisirt in wasserhellen rhombischen Säulen mit einem Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das bei  $100^\circ$  entweicht, besitzt einen bitter salzigen Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und hat schwach basische Eigenschaften.

Erhitzt man Kreatin mit verdünnten Säuren, so spaltet es die Elemente des Wassers ab und es entsteht

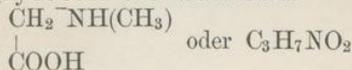


Das Kreatinin kommt im Harn und in den Muskeln der Menschen, Pferde, Hunde etc. vor, krystallisirt in ziemlich löslichen rhombischen Säulen, reagirt alkalisch und besitzt stark basische Eigenschaften. Charakteristisch ist eine schwer lösliche Verbindung, welche es mit Chlorzink bildet:  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ .

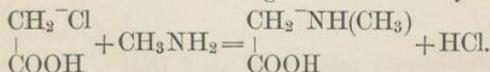
Kocht man Kreatin mit verdünnten Alkalien, so zerfällt es in Methylglycocoll und Harnstoff, welcher seinerseits in Kohlensäure und Ammoniak sich zerlegt:



Methylglycocoll oder Sarkosin



entsteht auch aus Monochloressigsäure und Methylamin



Es bildet rhombische, in Wasser lösliche und ohne Zersetzung flüchtige Krystalle und hat schwach basische Eigenschaften.

In gleicher Weise ein Zersetzungsproduct des Kreatins ist das Methyluramin oder Methylguanidin,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3$  oder  $\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{matrix} \cdot \text{CH}_3$ , eine zerfliessliche, stark basische Substanz.

Zwischen dem Methyluramin und dem Kreatin steht das aus Glycocoll und Cyanamid zu erhaltende

Glycoeyamin,  $C_3H_7N_3O_2$  oder  $C(NH)\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ , demnach Guanidin, in welchem ein H durch den Glycolsäurerest ausgetauscht ist. Es ist ein krystallisirender, in Wasser schwer löslicher, stark basischer Körper. Das salzsaure Salz des Glycoeyamins geht beim Erhitzen auf  $160^\circ$  über in das Salz des Glycoeyamidins  $C_3H_5N_3O = C(NH)\begin{matrix} \diagup NH \cdot CH_2 \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix}$ .

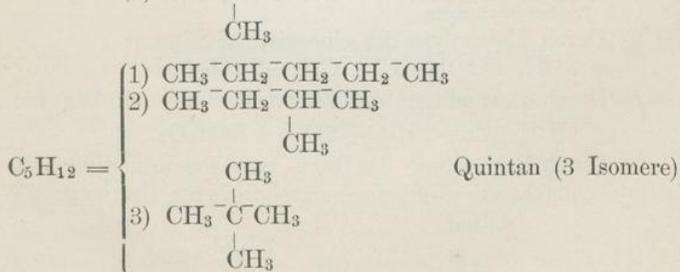
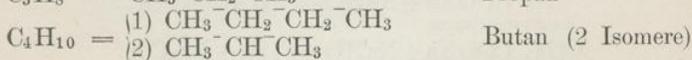
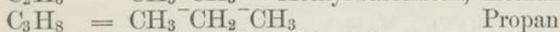
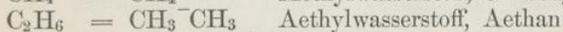
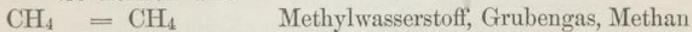
Die letzten fünf Verbindungen (Kreatin, Kreatinin etc.) sind demnach Derivate des Guanidins  $C(NH)\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ .

## Rückblick.

Die grosse Anzahl von Körpern, welche wir jetzt schon kennen gelernt haben, lassen sich, wie wir gesehen haben, auf wenige zurückführen, die durch alle Kohlenstoffreihen hindurch mit ihren Haupteigenschaften stets wiederkehren. Wir haben die Alkohole, die Aldehyde, die Säuren, die Chloride etc. sich wiederholen sehen, überall die gleichen Reactionen zeigend. Wir wollen nun die Hauptklassen hier noch einmal kurz betrachten, nicht nach dem Kohlenstoff, sondern nach dem Grade der Substitution geordnet.

Zuerst sind es die Verbindungen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die Kohlenwasserstoffe, die unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, von ihnen wieder zuvörderst die gesättigten Kohlenwasserstoffe.

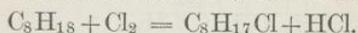
So kennen wir:





Die niederen Glieder dieser Reihe, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, das Quintan ist schon eine niedrig siedende Flüssigkeit, und der Siedepunkt der höheren Glieder, welche z. B. im Petroleum enthalten sind, steigt bis über 360°. Natürlich ist der Siedepunkt der verschiedenen Isomeren einer Kohlenstoffreihe verschieden.

Diese gesättigten Kohlenwasserstoffe charakterisiren sich durch die Schwierigkeit, mit welcher sie angegriffen werden, d. h. Substitutionsproducte liefern. Nur bei wenigen im Sonnenlichte, bei den meisten dagegen erst in höherer Temperatur gelingt es, den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen:

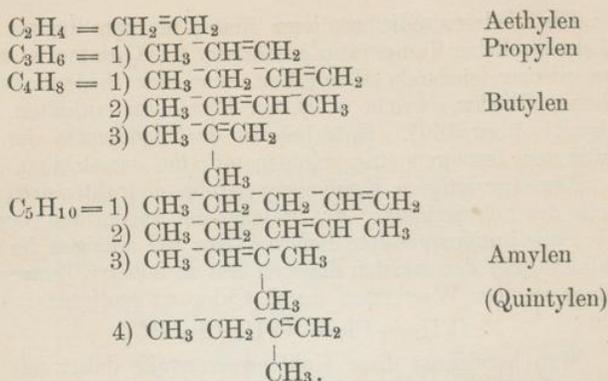


Man bezeichnet diese Kohlenwasserstoffe daher mit dem Namen Paraffine. Ihre gemeinschaftliche Formel ist  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Ferner nennt man solche Kohlenwasserstoffe (und alle organischen Verbindungen) homolog, welche bei gleicher Constitution durch Substitution je eines  $\text{CH}_3$  für ein H aus einander entstanden gedacht werden können. So sind alle Kohlenwasserstoffe dem Grubengas homolog, dagegen ist Quintan 4) dem Butan 1) nicht homolog. Diejenigen endlich, in welchen je ein Kohlenstoff mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffen verbunden ist, in denen also jeder Kohlenstoff wenigstens noch zwei Wasserstoffatome enthält, sind normal constituirt. In unserem kleinen Schema sind die normalen Kohlenwasserstoffe stets als erste hingestellt worden.

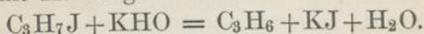
Die allgemeine Regel für Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ist die, dass je ein Kohlenstoff stets nur mit einer Affinität an einem andern Kohlenstoff haftet.

### Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

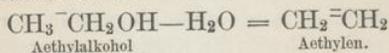
Sobald die Kohlenstoffatome mit mehr als je einer Affinität an einander haften, entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der einfachste Fall ist der, dass zwei Kohlenstoffe mit je zwei Affinitäten an einander gebunden sind, während die anderen in regelmässiger Lagerung wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe zusammenhängen. Man erhält so die Verbindungen von der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .



Diese Kohlenwasserstoffe entstehen durch Zersetzung vieler organischer Körper bei hoher Temperatur, ferner aus den einatomigen Alkoholen durch wasserentziehende Substanzen (conc. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid etc.), dann aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden durch Behandeln derselben mit Kalilauge:

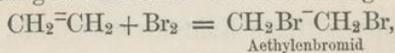


Namentlich leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole und deren Halogenderivate unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

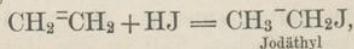


Die ersten Glieder dieser Reihe (Aethylen, Propylen, Butylen) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die höheren flüssig oder fest.

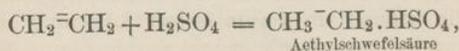
Sie vereinigen sich leicht mit den Halogenen:



mit den Halogenwasserstoffsäuren:



mit Schwefelsäure:

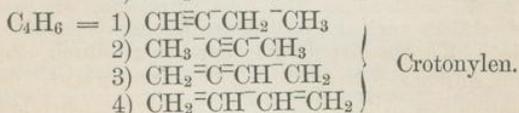
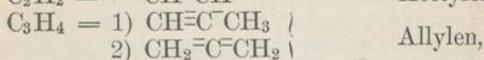


und bilden Verbindungen, die sich von den gesättigten Kohlen-

wasserstoffen ableiten. Es wird also die doppelte Bindung leicht gelöst. Ferner werden sie durch Wasser anziehende Stoffe, Schwefelsäure etc. leicht polymerisirt. Sie führen den Namen Olefine.

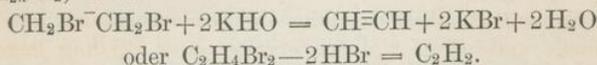
Es existiren aber noch ungesättigte Verbindungen, in denen entweder Kohlenstoff mit mehr als je zwei Affinitäten gebunden ist, oder in denen mehr als zwei Kohlenstoffatome unter sich mit je zwei Affinitäten haften.

1. Reihe der  $C_nH_{2n-2}$ .

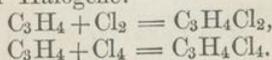


$C_5H_8$  Quintonylen,  $C_6H_{10}$  Hexonylen etc.

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  entstehen durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Verbindungen  $C_nH_{2n}Br_2$ , z. B.:



Diese Kohlenwasserstoffe vereinigen sich leicht mit 2 und mit 4 Atomen der Halogene:



2. Reihe der  $C_nH_{2n-4}$ .

Es sind nur höhere Glieder bekannt:  $C_5H_6$  Valylen und eine sehr grosse Anzahl  $C_{10}H_{16}$  (die Terpene), die Mehrzahl der ätherischen Oele, von denen die wichtigsten später abgehandelt werden sollen. Man sieht leicht, wie gross die Zahl der Isomeren von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  sein kann.

3. Reihe der  $C_nH_{2n-6}$ . Die ausserordentlich grosse Zahl und Wichtigkeit einer besonderen Gattung dieser Verbindungen (die aromatischen Verbindungen) hat frühzeitig die Chemiker veranlasst, sie als geschlossenes Ganze für sich zu behandeln. Wir werden sie bald kennen lernen. Auch die

an Wasserstoff noch ärmeren Kohlenwasserstoffe werden später beschrieben werden.

Die beiden im Handel vorkommenden Stoffe, das Petroleum und das Paraffin, sind Gemenge von sehr vielen Kohlenwasserstoffen sowohl der Reihe  $C_nH_{2n+2}$  als auch  $C_nH_{2n}$ . Wie nämlich die Kohlenwasserstoffe der niedrigsten Ordnung ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  etc.) bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, und die höherer Ordnung ( $C_6H_{14}$ ,  $C_8H_{18}$ ,  $C_9H_{20}$ ,  $C_{10}H_{22}$  etc.) flüssig sind, so sind die noch complicirter zusammengesetzten ( $C_{30}H_{62}$  etc.) fest, und es unterscheiden sich Petroleum und Paraffin hauptsächlich dadurch, dass ersteres die Kohlenwasserstoffe bis  $C_{20}$ , das andere von  $C_{20}$  bis  $C_{27}$  in weitaus überwiegender Menge enthält.

Das Petroleum kommt an vielen Orten, namentlich in Amerika vor und ist durch langsame Zersetzung organisirter Wesen (Thiere und Pflanzen) entstanden. Das rohe Petroleum, wie es der Erde entquillt, enthält auch die niedrigsten Kohlenwasserstoffe, die zum grösseren Theile aus der Petroleumquelle gasförmig entweichen, zum Theil jedoch gelöst bleiben. Wegen seines Gehalts an gasförmigen Kohlenwasserstoffen und an sehr niedrig siedenden beginnt das rohe Petroleum schon bei mässig erhöhter Temperatur zu sieden und hat wegen seiner leichten Brennbarkeit Veranlassung zu vielen Unglücksfällen gegeben. Es wird deshalb jetzt rectificirt, d. h. es wird der Destillation unterworfen und nur der zwischen  $150^\circ$  und  $300^\circ$  siedende Antheil als eigentliches Petroleum in den Handel gebracht.

Die bis  $150^\circ$  siedenden Antheile werden ebenfalls benutzt, und zwar liefert der unter  $100^\circ$  übergehende Theil den Petroleumäther, *Aether petrolei*, der zwischen  $100^\circ$  und  $150^\circ$  destillirende Theil das Benzin oder Ligroin, welches als Auflösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk benutzt wird. Wegen ihrer Feuergefährlichkeit erheischen beide bei ihrer Handhabung Vorsicht.

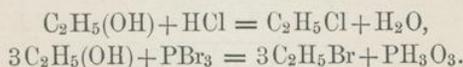
Im Petroleum ist auch Paraffin enthalten, d. h. es sind in den flüssigen Kohlenwasserstoffen auch feste gelöst. Das Paraffin wird jedoch meist durch trockene Destillation des Holzes, der Braunkohlen, des bituminösen Schiefers gewonnen und ist eine weisse wachsähnliche, fettige Substanz, die über  $300^\circ$  siedet und bei ca.  $40^\circ$  schmilzt.

### Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

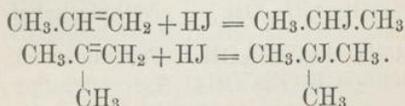
Von den gesättigten sowohl wie von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen leiten sich durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome die Chloride, Bromide, Jodide her. Die Anzahl der Isomeren ist bei ihnen noch grösser als bei den Kohlenwasserstoffen selbst, da z. B. von dem  $C_2H_6$  durch

Substitution von 2Cl schon die beiden Isomeren  $\text{CH}_2\text{Cl}^-\text{CH}_2\text{Cl}$  (Aethylenchlorid) und  $\text{CH}_3^-\text{CHCl}_2$  (Aethylidenchlorid) sich herleiten, vom  $\text{C}_2\text{H}_4$  oder  $\text{CH}_3^-\text{CH}_2^-\text{CH}_3$  schon durch Substitution eines Cl für ein H die beiden  $\text{CH}_3^-\text{CH}_2^-\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3^-\text{CHCl}^-\text{CH}_3$  bekannt sind.

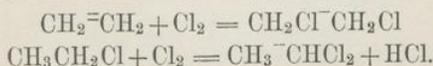
Die Monochloride, Bromide und Jodide werden gewöhnlich dargestellt aus den einatomigen Alkoholen, indem man diese entweder mit den gasförmigen Wasserstoffsäuren digerirt, oder indem man sie mit Phosphorchlorid, -bromid, -jodid behandelt:



Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, dann durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei das Halogen sich an dasjenige Kohlenstoffatom anlagert, welches mit der geringsten Menge Wasserstoff verbunden ist:

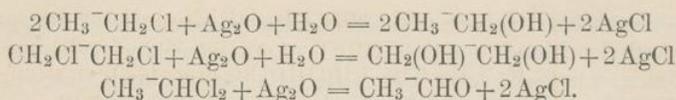


Die Bichloride, Bibromide, Bijodide werden dargestellt durch Einleiten von Chlor, oder Brom, oder Jod entweder in die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , wobei die beiden Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffe sich lagern, oder in die Monochloride, -bromide, -jodide, wodurch hauptsächlich die Bichloride etc., gebildet werden, in denen die beiden Chlor etc. an demselben Kohlenstoff haften:



Die anderen Chloride etc. werden durch weiteres Einwirkenlassen von Chlor etc. auf die Chloride etc. gebildet.

Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd werden die Halogene durch Hydroxyl ersetzt, und so Alkohole, Glycole, Aldehyde etc. gebildet:



Durch Digestion mit einem Kalium- oder Silbersalz erhält man die verschiedensten ätherartigen Verbindungen; mit Cyankalium das Cyanid, mit Sulfoeyankalium das Sulfoeyanid, mit essigsauerm Silber den Essigäther etc. etc.

Durch Wasserstoff im Status nascendi werden die Kohlenwasserstoffe zurückgebildet\*).

### Hydroxylderivate.

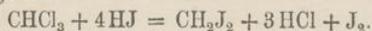
#### 1. Alkohole.

##### a) Einwerthige Alkohole:

$\text{CH}_4\text{O} = \text{CH}_3\text{OH}$	Methylalkohol	Sdp. 65°
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	Aethylalkohol	Sdp. 79°
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} = \begin{cases} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3 \end{cases}$	Propylalkohol	Sdp. 97°
	Isopropylalkohol	Sdp. 83°
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{OH}) \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2(\text{OH}) \\ \text{CH}_3\text{-C(OH)(CH}_3\text{)-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Butylalkohol	Sdp. 117°
	Secundärer Butylalkohol	Sdp. 98°
	Isobutylalkohol	Sdp. 108°
	Trimethylcarbinol	Sdp. 82°

\*) Die Jodwasserstoffsäure wirkt sowohl substituierend als reducirend. Aus Glycerin und HJ erhält man Isopropyljodid:

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH(OH)-CH}_2(\text{OH}) + 5\text{HJ} = \text{CH}_3\text{-CHJ-CH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2$   
aus Erythrit,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ , secundäres Jodbutyl,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ ; aus Chloroform Methylenjodid:

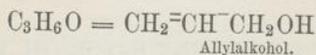


$C_5H_{12}O$	{	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ Normalamylalkohol	Sdp. 137°
		$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$ Propylmethylecarbinol	Sdp. 119°
		$(C_2H_5).CH(OH).C_2H_5$ Diäthylecarbinol	Sdp. 117°
		$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2-CH_2-(OH)$ Gährungsamylalkohol	Sdp. 130°
		$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}(OH)-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_3$ Isopropylmethylecarbinol	Sdp. 108°
		$CH_3-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}(OH)-CH_3$ Aethyldimethylecarbinol	Sdp. 97°
$C_6H_{14}O$	{	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ Normaler Hexylalkohol	Sdp. 158°
		$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ Butylmethylecarbinol	Sdp. 137°
		$CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$ Propyläthylecarbinol	Sdp. 134°
		$(CH_3)_3.C.CH(OH).CH_3$ Pinakolyalkohol	Sdp. 120.5°
		$(CH_3)_2.C(OH).C_3H_7$ Propyldimethylecarbinol	Sdp. 115°
		$(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3)_2$ Isopropyldimethylecarbinol	Sdp. 113°
		$(C_2H_5)_2.C(OH).CH_3$ Diäthylmethylecarbinol	Sdp. 120°
$C_7H_{16}O$	{	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$ Normaler Heptylalkohol	Sdp. 175°
		$(C_3H_7)_2.CH(OH)$ Dipropylecarbinol	Sdp. 150°
		$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(CH_3)_2$ Diisopropylecarbinol	Sdp. 132°
		$(C_2H_5)_3.C(OH)$ Triäthylecarbinol	Sdp. 142°
		$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$ Dimethylisobutylecarbinol	Sdp. 130°
		$(CH_3)_3.C.C(OH).(CH_3)_2$ Pentamethyläthol	Sdp. 132°

$C_8H_{18}O$	}	Normaler Octylalkohol	Sdp. 192°
		Hexylmethylcarbinol	Sdp. 179°
		Propyldiäthylcarbinol	Sdp. ca. 150°
$C_9H_{20}O$		Nonylalkohol	Sdp. ca. 200°
$C_{10}H_{22}O$		Decatylalkohol	Sdp. ca. 212°
$C_{16}H_{33}(OH)$	}	Cetylalkohol	} bei gewöhnlicher Temperatur fest.
$C_{27}H_{55}(OH)$		Cerotylalkohol	
$C_{30}H_{61}(OH)$		Melissylalkohol	

Die Constitution der sechs letzten Alkohole ist nicht bekannt. Die Zahl der möglichen Isomeren in ihnen ist sehr gross.

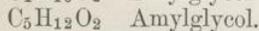
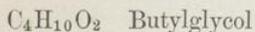
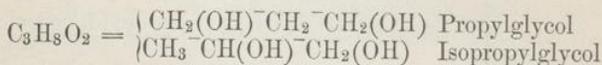
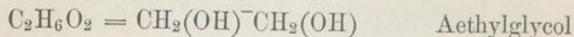
Endlich:



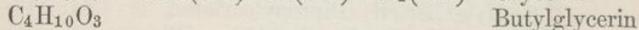
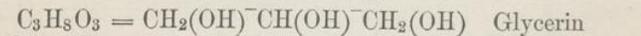
Aether dieser Alkohole:

$C_2H_6O = CH_3-O-CH_3$	Methyläther	Sdp. -21°
$C_3H_8O = CH_3-O-C_2H_5$	Methyläthyläther	+11°
$C_4H_{10}O = C_2H_5-O-C_2H_5$	Aethyläther	+35.5°
$C_6H_{14}O = C_4H_9-O-C_2H_5$	Butyläthyläther etc.	

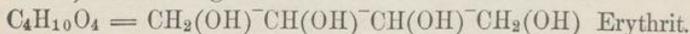
b) Zweiwertige Alkohole, Glycole.



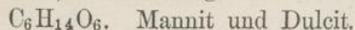
c) Dreiwertige Alkohole, Glycerine.



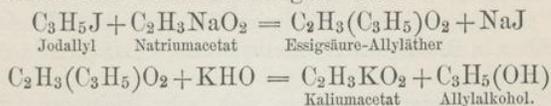
d) Vierwertige Alkohole.



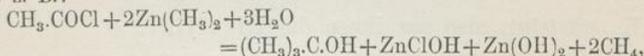
e) Sechswertige Alkohole.



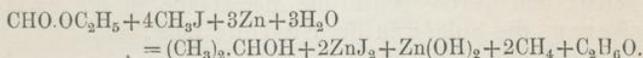
Die Alkohole können aus den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen oder den Säureanhydriden durch nascirenden Wasserstoff dargestellt werden. Sie können ferner aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Kohlenwasserstoffe ausser durch feuchtes Silberoxyd noch in der Weise erzeugt werden, dass man die Chloride etc. durch ein Salz einer organischen Säure in einen zusammengesetzten Aether überführt und diesen durch Kalilauge zersetzt:



Ausserdem entstehen sie durch die Einwirkung der Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffreihe auf Säurechloride (s. S. 130) z. B.:



und durch die Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Jodid und Ameisensäureäther:



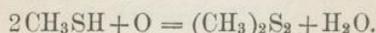
Man unterscheidet primäre Alkohole, welche bei der Oxydation den Aldehyd und die Säure derselben Kohlenstoffreihe liefern, secundäre Alkohole, welche bei der Oxydation ein Keton derselben Kohlenstoffreihe liefern, bei weiterer Oxydation aber in Säuren niederer Kohlenstoffreihen zerfallen, und tertiäre Alkohole, welche sofort durch oxydirende Mittel in Säuren niederer Reihen zerfallen. Die secundären und tertiären Alkohole spalten leicht die Elemente des Wassers ab und liefern Kohlenwasserstoffe von der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Die normalen Alkohole besitzen den höchsten Siedepunkt unter ihren Isomeren, die primären einen höheren als die secundären, und diese wiederum einen höheren als die tertiären. Regelmässigkeiten der Siedepunktsdifferenz zwischen homologen Körpern scheinen zu existiren, ein Gesetz ist noch nicht erkannt.

Die Aether werden aus den Alkoholen dargestellt entweder durch Einwirkung des Chlorids etc. auf die Natriumverbindung des Alkohols, oder durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure.

Den Alkoholen entsprechen die Mercaptane, welche statt des alkoholischen Sauerstoffatoms ein Schwefelatom enthalten, z. B.  $\text{CH}_3\text{SH}$  Methylmercaptan,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  Aethylmercaptan etc. Sie werden durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat KHS auf die Chloride, Bromide oder Jodide dargestellt und besitzen schwach saure Eigenschaften, da sie das H des SH leicht durch Metalle austauschen lassen.

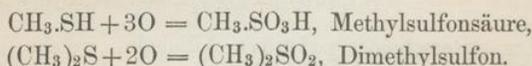
Den Aethern entsprechen in gleicher Weise die Sulfide, durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf die Chloride etc. darstellbar, z. B.  $\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$  Methylsulfid,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  Aethylsulfid etc.

Die Mercaptane oxydiren sich sehr leicht an der Luft nach folgender Gleichung:



Es entstehen also aus ihnen die Disulfide.

Aber sowohl die Mercaptane wie die Sulfide können durch stärkere Oxydationsmittel (Salpetersäure) weiter oxydirt werden und hierbei gehen die Mercaptane in die Sulfonsäuren, die Sulfide in die Sulfone über:

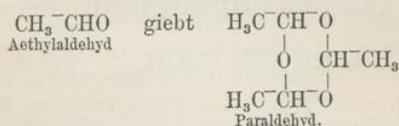


## 2. a) Aldehyde:

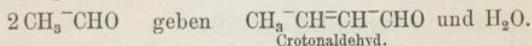
$\text{CH}_2\text{O} = \text{HCHO}$	Methylaldehyd	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{CH}_3\text{-CHO}$	Aethylaldehyd	21°
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	Propylaldehyd	49°
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O} = \begin{cases} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO} \\ \text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CHO} \end{cases}$	Butylaldehyd Isobutylaldehyd	75° 61°
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$	Normal-Valeraldehyd	Sdp. 102°
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CHO}$	Gährungsvaleraldehyd	Sdp. 93°
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	Capronaldehyd	Sdp. 121°
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	Oenanthaldehyd	Sdp. 154°

Die Aldehyde entstehen durch Oxydation der primären Alkohole oder durch Destillation des Kalksalzes der entsprechenden Säure mit ameisensaurem Kalk. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie einen primären Alkohol. Sie können leicht zu den entsprechenden Säuren oxydirt werden und zwar ausser durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel auch durch Silberoxyd, wobei ausser dem Silbersalz der Säure metallisches Silber als spiegelnder Ueberzug der inneren Gefässwandfläche (Silberspiegel) entsteht.

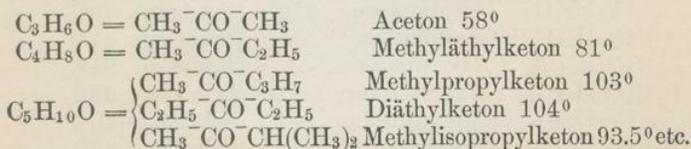
Die Aldehyde polymerisiren sich leicht, indem drei oder mehr Molecüle zu einem einzigen sich zusammenlagern. Diese Polymerisation denken wir uns in der Weise vor sich gehend, dass der Sauerstoff eine Affinität vom Kohlenstoff loslöst, dadurch entsteht sowohl am betreffenden Kohlenstoff wie am Sauerstoff eine freie Affinität, welche durch den Sauerstoff, beziehungsweise Kohlenstoff eines anderen Molecüls neutralisirt wird.



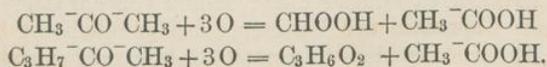
In gleicher Weise condensiren sich zwei Mol. Aldehyd unter Wasserabspaltung zu einem Mol.



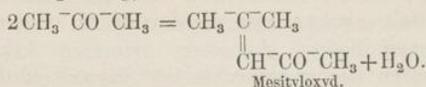
#### b) Ketone.



Die Ketone entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole oder durch Destillation der Salze organischer Säuren. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie einen secundären Alkohol. Durch Oxydation zerfallen die Ketone in zwei Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt. Dabei bleibt die CO Gruppe fast stets bei dem kleineren Rest, z. B.:



Auch die Ketone können sich condensiren, natürlich ebenfalls unter Wasserabspaltung, z. B.:



3. a) Einbasische Säuren.

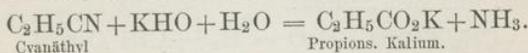
$\text{CH}_2\text{O}_2$	=	$\text{HCOOH}$ (Schmelzp. + 8°)	Ameisensäure	99°
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	=	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ (Schmelzp. + 17°)	Essigsäure	118°
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	=	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Propionsäure	141°
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	=	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \\ \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \quad   \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Buttersäure	163°
			Isobuttersäure	154°
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	=	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-COOH} \\ \quad   \\ \quad \text{CH}_3 \end{array} \right.$	Normal-Valeriansäure	185°
			Valeriansäure	175°
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	}	Normale Capronsäure	Sdp. 205°	
		Isocapronsäure	Sdp. 200°	
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$		Oenanthsäure	224°	
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$		Caprylsäure	236°	(Schmelzp. 17°)
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$		Pelargonsäure	254°	(Schmelzp. 12°)
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$		Caprinsäure	270°	(Schmelzp. 30°)
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$		Laurinsäure		(Schmelzp. 44°)
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$		Myristinsäure		(Schmelzp. 54°)
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$		Palmitinsäure		(Schmelzp. 62°)
$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$		Margarinsäure		(Schmelzp. 60°)
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$		Stearinsäure		(Schmelzp. 69°)
$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$		Arachinsäure		(Schmelzp. 75°)
$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$		Behensäure		(Schmelzp. 76°)
$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$		Hyänasäure		(Schmelzp. 77°)
$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$		Cerotinsäure		(Schmelzp. 79°)
$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$		Melissinsäure		(Schmelzp. 91°)

Die niederen Glieder dieser Säuren (bis zur Caprylsäure) sind mit Ausnahme der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Sie sind unzersetzt flüchtig und erzeugen auf

Papier einen wieder verschwindenden Fettfleck. Sie sind in Wasser löslich, doch nimmt ihre Löslichkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, so dass die letzten Glieder schon sehr schwer löslich sind.

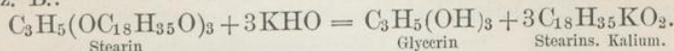
Die höheren Glieder dagegen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, erzeugen auf Papier einen nicht wieder verschwindenden Oelfleck und sind bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung flüchtig, können aber im stark luftverdünnten Raum destillirt werden.

Diese Säuren entstehen ausser durch Oxydation der ihnen entsprechenden primären Alkohole und Aldehyde noch durch Kochen der eigentlichen Cyanide mit Basen oder Säuren, z. B.:



Cyanäthyl Propions. Kalium.

Sie entstehen ferner durch Kochen ihrer Aether mit Basen, z. B.:



Stearin Glycerin Stearins. Kalium.

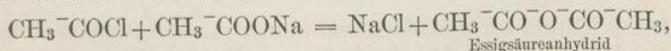
Endlich entstehen die Säuren durch Einwirkung von Chloriden etc. der Kohlenwasserstoffe auf Natriumacetessigäther und Zerlegen der so gewonnenen substituirten Acetessigäther mit Kalilauge (vergl. S. 96).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen aus den Säuren die Chloride, indem das OH durch Cl ausgetauscht wird:



Die sog. Säurechloride, welche ausserdem noch durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Salz der Säure erhalten werden können, tauschen sehr leicht das Cl gegen andere Elemente oder Gruppen aus. Durch Wasser werden aus ihnen die Säuren regenerirt.

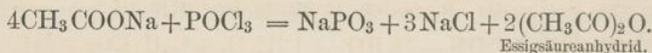
Aus den Säuren können ferner die Anhydride erhalten werden entweder durch die Einwirkung des Säurechlorids auf ein Salz der Säure:



Essigsäureanhydrid

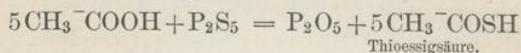
oder direct durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf

ein Salz der Säure, wenn letzteres im Ueberschuss angewendet wird:

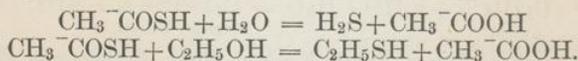


Die Säureanhydride zersetzen sich leicht. Wasser erzeugt aus ihnen wieder die ursprüngliche Säure.

Durch Phosphorpentasulfid werden aus den Säuren die sog. Thiosäuren erzeugt:



Die Thiosäuren werden durch Wasser zersetzt zu Schwefelwasserstoff und den ursprünglichen Säuren, durch Alkohol zu Mercaptan und den Säuren:



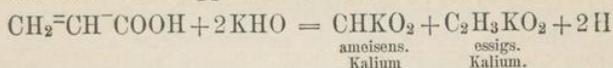
Bei den niederen normalen Fettsäuren findet mit wachsendem Kohlenstoffgehalt eine Abnahme des spec. Gewichts statt.

Essigsäure	Sp. Gew. 1.05	Capronsäure	Sp. Gew. 0.93
Propionsäure	„ „ 0.99	Heptylsäure	„ „ 0.92
Buttersäure	„ „ 0.95	Octylsäure	„ „ 0.91
Valeriansäure	„ „ 0.94	Nonylsäure	„ „ 0.90.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Acrylsäure Sdp. 140°
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 = \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$	Crotonsäure Sdp. 182°
	Isocrotonsäure Sdp. 182°
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 = \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \langle \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_3 \end{array} \end{array} \right.$	Methacrylsäure Sdp. 160°
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Angelicasäure Schp. 45°, Sdp. 185°
	Tiglinsäure Schp. 65°, Sdp. 198.5°
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	Hydrosorbinsäure Sdp. 208.5°
	Brenzterebinsäure Sdp. 207°
	Aethylcrotonsäure Schp. 41°
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	Hypogäasäure Schp. 33°
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Oelsäure Schp. 14°
$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$	Erucasäure Schp. 34°.

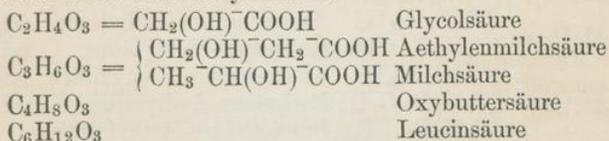
Diese Säuren unterscheiden sich von den oben erwähnten bei gleichem Kohlenstoffgehalt durch den Mindergehalt von 2 H, sie sind ungesättigte Säuren, welche noch zwei Atome Cl, Br, J

aufzunehmen vermögen. Beim Schmelzen mit KHO zerfallen sie in zwei Säuren niederer Reihe, wobei meist das Molecül an der Stelle der doppelten Bindung bricht, z. B.:



Die höheren Glieder dieser Säuren heissen Oelsäuren.

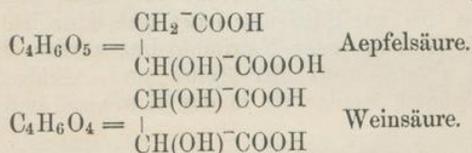
b) Einbasische Säuren mit alkoholischem Hydroxyl, Glycolsäuren oder Oxysäuren.



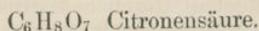
c) Zweibasische Säuren:

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Oxalsäure	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	Malonsäure	Schp. 132°
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	{ Bernsteinsäure	„ 180°
	{ Isobernsteinsäure	„ 130°
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	{ Glutarsäure	„ 97°
	{ Brenzweinsäure	„ 112°
	{ Aethylmalonsäure	„ 112°
	{ Dimethylmalonsäure	„ 170°
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	Adipinsäure	„ 148°
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	Pimelinsäure	„ 114°
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	Suberinsäure	„ 140°
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Sebacinsäure	„ 127°
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$	Roccellsäure	„ 132°

d) Zweibasische Säuren mit alkoholischem Hydroxyl:



e) Dreibasische Säuren:



Die einbasischen Säuren liefern, wenn sie als Salz für sich oder mit einem Salz einer anderen organischen Säure gemischt, der trockenen Destillation unterworfen werden, ein Keton; wenn das eine der beiden Salze ein Ameisensaures ist, einen Aldehyd, der ja auch in gewisser Weise als Keton betrachtet werden kann, in welchem der Kohlenwasserstoffrest durch H vertreten ist:

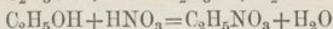
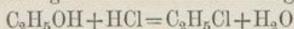
#### 4. Zusammengesetzte Aether.

$C_2H_4O_2 =$	$CHO_2 \cdot CH_3$	Ameisensäure-Methyläther	33°
$C_3H_6O_2 =$	$CHO_2 \cdot C_2H_5$	Ameisensäure-Aethyläther	55°
	$C_2H_3O_2 \cdot CH_3$	Essigsäure-Methyläther	55°
$C_4H_8O_2 =$	$CHO_2 \cdot C_3H_7$	Ameisensäure-Propyläther	85°
	$C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5$	Essigsäure-Aethyläther	77°
	$C_3H_5O_2 \cdot CH_3$	Propionsäure-Methyläther	
$C_5H_{10}O_2 =$	$CHO_2 \cdot C_4H_9$	Ameisensäure-(Iso-)Butyläther	ca. 100°
	$C_2H_3O_2 \cdot C_3H_7$	Essigsäure-Propyläther	ca. 102°
	$C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$	Propionsäure-Aethyläther	99°
	$C_4H_7O_2 \cdot CH_3$	Buttersäure-Methyläther	95° etc.

Die zusammengesetzten Aether, deren höhere Glieder sehr viele Isomerien zeigen, und die ausserdem mit den fetten Säuren isomer sind, jedoch sich von diesen in ihrer Constitution hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass in ihnen an einer Stelle Kohlenstoff an Kohlenstoff nicht direct gebunden ist, sondern dass die Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird, werden dargestellt, indem ein Salz (gewöhnlich das Natrium- oder Silbersalz) einer fetten Säure mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird, oder indem man ein solches Salz mit dem Chlorid, Bromid oder Jodid eines Alkohols digerirt, oder endlich, indem man durch ein Gemenge von Säure und Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitet und destillirt. Durch Kochen mit Kalium- oder Natriumhydrat werden sie in das Kaliumsalz (Natriumsalz) der Säure und Alkohol zerlegt. Durch Ammoniak werden sie in das Säureamid und Alkohol verwandelt.

Wie mit den organischen Säuren bilden die Alkohole auch mit den anorganischen Säuren zusammengesetzte Aether, welche wegen ihrer Reactionsfähigkeit bei bequemer Darstellbarkeit vielfach zur Bereitung neuer Verbindungen benutzt werden. Sind ja die Chloride,

Bromide und Jodide, welche oben besprochen worden sind, nichts anderes als die aus den Alkoholen und Salzsäure, bez. Brom- oder Jodwasserstoffsäure gewonnenen zusammengesetzten Aether:



Namentlich zeichnet sich das saure schwefelsaure Aethyl, die Aethylschwefelsäure, durch die Häufigkeit ihrer Verwendung statt der Chloride etc. aus.

### Aminbasen.

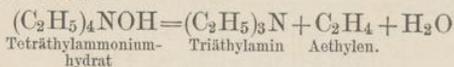
$CH_3 \cdot NH_2$	Methylamin	
$(CH_3)_2NH$	Dimethylamin	
$(CH_3)_3N$	Trimethylamin	Sdp. 9°
$C_2H_5 \cdot NH_2$	Aethylamin	Sdp. 19°
$(C_2H_5)(CH_3)NH$	Methyläthylamin	
$(C_2H_5)_2NH$	Diäthylamin	Sdp. 57°
$(C_2H_5)_3N$	Triäthylamin	Sdp. 96°
$C_3H_7(NH_2)$	Propylamin und Isopropylamin	
$C_4H_9(NH_2)$	Butylamin und Isobutylamin	
$C_5H_{11}(NH_2)$	Amylamin	
$(C_5H_{11})_2NH$	Diamylamin	
$(C_5H_{11})_3N$	Triamylamin	
$CH_2(NH_2)$		
	Aethylendiamin	
$CH_2(NH_2)$		
$CH_2 \text{---} NH \text{---} CH_2$		
	Diäthylendiamin etc.	
$CH_2 \text{---} NH \text{---} CH_2$		

Die Amine haben basische Eigenschaften, bilden mit Säuren Salze und geben mit Platinchlorid schwerlösliche Doppelverbindungen, z. B.  $(CH_3NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Die Ammoniumbasen  $(CH_3)_4NJ$  Tetramethylammoniumjodid etc. sind charakteristisch für die Fünfwertigkeit des Stickstoffs.

Die primären Aminbasen können in die secundären übergeführt werden, diese in die tertiären, diese endlich in die Ammoniumverbindungen. Die Amine sind unzersetzt flüchtig, die substituirten Ammoniumhydrate zerfallen bei der Destil-

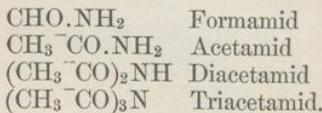
lation in die tertiären Aminbasen, einen Kohlenwasserstoff  $C_nH_{2n}$  und Wasser:



Einzige Ausnahme macht das Tetramethylammoniumhydrat, welches nicht  $CH_2$  und  $H_2O$  neben Trimethylamin liefert, sondern  $CH_4O$  Methylalkohol.

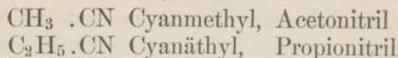
Man erkennt eine Aminbase, ob sie primär, secundär oder tertiär ist, daran, dass man sie in das vierfach substituirte Ammoniumsalz zu verwandeln sucht. Liegt z. B. eine Base von der Formel  $C_3H_9N$  vor, welche sowohl Trimethylamin  $(CH_3)_3N$  (tertiär), als auch Aethylmethylamin  $C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot NH$  (secundär), als auch Propylamin  $C_3H_7 \cdot NH_2$  (primär) sein kann, so führt man durch Digestion mit Aethyljodid die Aethylgruppe bis zur Sättigung ein. Man erhält im ersten Falle eine Verbindung  $(CH_3)_3 \cdot C_2H_5 \cdot NJ = C_5H_{14}NJ$ , im zweiten Falle  $C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot (C_2H_5)_2NJ = C_7H_{18}NJ$ , im dritten Falle  $C_3H_7 \cdot (C_2H_5)_3NJ = C_9H_{22}NJ$ , also drei von einander unterschiedene Körper. Lässt sich also nur noch ein Aethyl für H substituiren, um die Ammoniumverbindung zu erhalten, so ist es eine tertiäre Aminbase, lassen sich zwei Aethyle in die Verbindung einführen, so ist es eine secundäre Aminbase, lassen sich dagegen noch drei Aethyle einführen, so ist es eine primäre Aminbase.

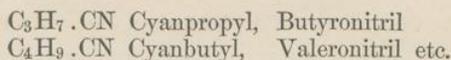
Wie die Amine sich von den Alkoholen ableiten, indem das Hydroxyl derselben durch die Amidogruppe ersetzt ist, so leiten sich von den Säuren ebenfalls durch Austausch des Hydroxyls gegen die Amidogruppe die Amide her:



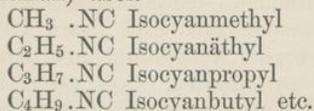
Den Aminen entsprechen in ihrer Constitution die Phosphine, die Arsine und Stibine, die wir jedoch nicht nochmals einzeln anführen.

Cyanäther.





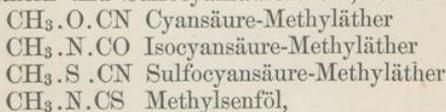
Die Cyanide werden durch Einwirkung von Cyankalium auf die Chloride etc. erhalten und gehen durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in die Säuren der nächst höheren Ordnung (und Ammoniak) über.



Die Isocyanide entstehen neben den Cyaniden bei deren Darstellung. Ausserdem werden sie durch Einwirkung von Cyansilber (2 Mol.) auf die Jodide (1 Mol.), und durch Einwirkung von Chloroform auf die primären Amine bei Gegenwart von Kaliumhydrat erhalten. Sie werden leicht durch Säuren in die Amine und Ameisensäure zersetzt.

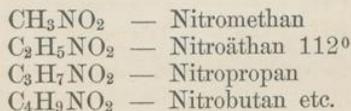
Aus den Cyaniden entstehen durch Einwirkung von Salzsäure und einem Alkohol die Imidoäther, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$ , salzsaurer Acetimidoäther, aus denen durch Ammoniak die Amidine erhalten werden können, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$  salzsaures Acetamidin.

Ebenso wie von Cyaniden giebt es zwei Reihen von Cyansäureäthern und Sulfoeyansäureäthern, z. B.



die wir jedoch hier nicht mehr anführen.

#### Nitroverbindungen.



Diese den Salpetrigsäure-Aethern isomeren Verbindungen werden durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Jodide erhalten und gehen durch nascirenden Wasserstoff in die Amine über.

## Sulfosäuren.

$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	Methylsulfonsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	Aethylsulfonsäure
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	Propylsulfonsäure
$\text{CH}_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})_2$	Methylensulfonsäure etc.

Die Sulfosäuren sind den primären Schwefligsäure-Aethern isomer. Ihr Ammoniumsalz wird durch Digestion von neutralem schwefligsaurem Ammonium mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden erhalten. Ausserdem können sie durch Oxydation der Mercaptane gewonnen werden.

Endlich sind die Metallverbindungen der Kohlenwasserstoffe noch zu erwähnen, namentlich die Zink- und Quecksilberverbindungen:

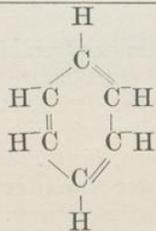
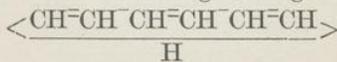
$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	Zinkmethyl
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$	Zinkäthyl etc.
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	Quecksilbermethyl
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	Quecksilberäthyl etc.

Sie werden durch Einwirkung des Metalls auf die Jodide erhalten und eignen sich wegen ihrer grossen Fähigkeit, das Metall durch andere Elemente oder durch Atomgruppen auszutauschen, zur Darstellung neuer Verbindungen.

## Aromatische Körper.

Wir gelangen nun zu einer Reihe von Körpern, welche in ihrem Verhalten viele gemeinsame, von den bis jetzt betrachteten Verbindungen, welche man gewöhnlich Fettkörper nennt, verschiedene Eigenthümlichkeiten zeigen und daher getrennt von denselben abgehandelt werden können. Sie sind im Durchschnitt kohlenstoffreicher als die Fettkörper, geben bei Zersetzungen als Hauptproduct stets wieder einen in diese Klasse gehörigen Körper, können ohne tiefgreifende Zersetzung des Molecüls nicht in Fettkörper übergeführt werden, ebenso wie jene im Allgemeinen ohne tiefgreifende Zersetzungen in diese nicht verwandelt werden können.

Sie leiten sich alle, ebenso wie die Fettkörper vom Grubengas, von einem Kohlenwasserstoff her, der  $C_6H_6$  zusammengesetzt ist, also in die Klasse  $C_nH_{2n-6}$  gehört. Ueber die Constitution dieses Körpers herrscht jetzt allgemein die Ansicht, dass die sechs Kohlenstoffe abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten an einander haften, und dass der letzte Kohlenstoff wieder an den ersten gebunden ist, dass sie also eine geschlossene ringförmige Kette bilden:

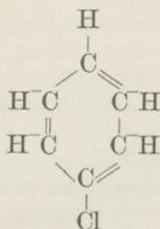


oder:

Dieser Kohlenwasserstoff heisst Benzol. Mit jedem Kohlenstoff ist also ein Wasserstoffatom verbunden. Der Ring kann nicht durch einfache Reactionen gelöst werden, wohl aber können die doppelten Bindungen in einfache verwandelt, also an jeden Kohlenstoff noch ein einwerthiges Atom angeschoben werden.

Die sechs im Benzolring befindlichen Wasserstoffe sind natürlich ebenso des Austausches fähig, ja bei weitem leichter, als die des Grubengases.

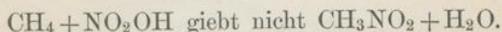
Ersetzen wir zum Beispiel ein H durch Cl, so erhalten wir  $C_6H_5Cl$ :



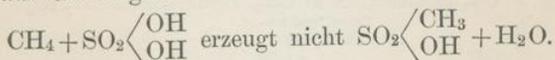
Dieses Chloratom ist, an welchem Kohlenstoff auch immer es seine Stellung einnimmt, in gleicher Weise von den fünf Wasserstoffatomen umgeben, überall hat es dieselbe Stellung, es ist daher nur eine Verbindung  $C_6H_5Cl$  möglich. Dasselbe ist der Fall, wenn statt des Chlors ein Hydroxyl OH in den Benzolring eintritt:  $C_6H_5(OH)$ ; oder die Amidogruppe  $NH_2$ :  $C_6H_5(NH_2)$ ; oder auch ein Methyl:  $C_6H_5(CH_3)$ ; oder endlich ein Carboxyl  $COOH$ :  $C_6H_5(COOH)$ . Sobald also in der Benzolkette nur ein H vertreten ist durch irgend ein einwerthiges Element, oder irgend eine einwerthige Atomgruppe, diese mag in sich noch so complicirt sein, so ist stets nur eine Verbindung möglich.

Eine chemische Charaktereigenthümlichkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe (und ihrer Derivate), welche diese von den Kohlenwasserstoffen der Fettkörper (und deren Derivaten) scharf trennt, wollen wir hier schon erwähnen. Wir haben bei den Fettkörpern die Beobachtung gemacht, dass der Wasserstoff nur schwer sich direct durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzen liess. Das Chlor, und allen-

falls das Brom vermögen den Wasserstoff zu verdrängen und an seine Stelle sich zu lagern. Man ist eben genöthigt, der Chloride, Bromide, Jodide, oder eines Salzes der primären Schwefelsäureäther sich zu bedienen, um neue Derivate zu erhalten. Namentlich, und gerade das ist das am meisten Hervorzuhebende, vermögen weder Schwefelsäure noch Salpetersäure auf die Fettkörper so einzuwirken, dass sie den Wasserstoff derselben mit ihrem eigenen Hydroxyl zu Wasser sich vereinigen, und alsdann den Säurerest (d. h. die Säure minus Hydroxyl) als einwerthige Atomgruppe an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs anlagern lassen. Also die Salpetersäure wirkt nicht in der Art auf Grubengas ein, dass neben Wasser der Körper  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , Nitromethan, entsteht:

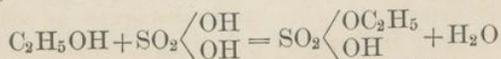


Ebenso wenig wirkt die Schwefelsäure nach folgender Richtung auf Grubengas:

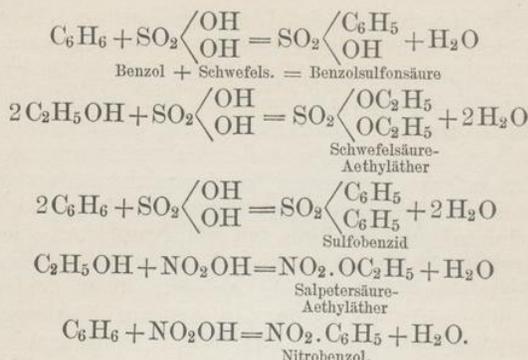


Zwar sind uns sowohl Nitromethan als auch der in der zweiten Gleichung bezeichnete Körper, die Methylsulfonsäure, bekannt, sie entstehen jedoch in ganz anderer Reaction, ersteres durch Einwirkung von salpétrigsaurem Silber auf Jodmethyl, letzteres durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammonium auf Jodmethyl.

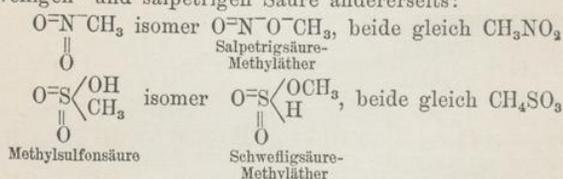
Anders verhalten sich jedoch die aromatischen Stoffe. Hier kann der Wasserstoff sehr leicht durch die Reste von Schwefelsäure und Salpetersäure ausgetauscht werden, und wir erhalten so direct die Sulfonsäuren und Nitroverbindungen. Bei den Fettkörpern wirken Schwefelsäure und Salpetersäure nur auf die Alkohole ein, zusammengesetzte Aether bildend. Es ist aber der wesentliche Unterschied zwischen den nach dieser Reaction entstehenden zusammengesetzten Aethern und den Sulfonsäuren und Nitrokörpern, dass in den ersteren Schwefel und Stickstoff nicht direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind, sondern dass ihre Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird, während bei den letzteren gerade diese directe Bindung statt hat. So geben z. B.:



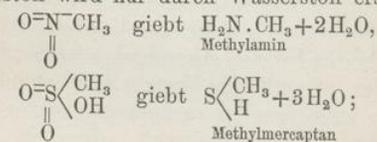
Aethylalkohol + Schwefelsäure = Aethylschwefelsäure



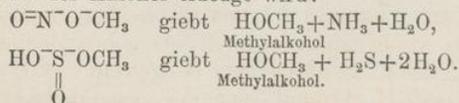
Der Unterschied zwischen den Sulfon- und Nitrokörpern einerseits und den mit ihnen isomeren zusammengesetzten Aethern der schwefeligen- und salpetrigen Säure andererseits:



ist zumeist ersichtlich aus den Producten, welche durch Reduction mittelst nascirenden Wasserstoffs aus ihnen entstehen. Dort, wo Schwefel und Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind (bei den Sulfon- und Nitrokörpern), bleiben diese beiden Elemente in ihrer Bindung mit dem Kohlenstoff, und der mit ihnen verbundene Sauerstoff wird nur durch Wasserstoff ersetzt:



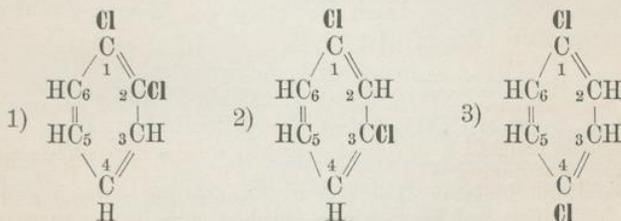
während dort, wo die Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird (bei den zusammengesetzten Aethern), der Schwefel und der Stickstoff sich lostrennen, und an den Sauerstoff wieder Wasserstoff herantritt, also der Alkohol erzeugt wird:



Manche Benzolderivate liefern auch mit salpetriger Säure (oder den Aethern derselben) Verbindungen, in welchen ein H des Benzolkernes durch den Rest der salpetrigen Säure, die Gruppe NO, ersetzt ist. Diese Verbindungen heissen Nitrosoverbindungen (s. S. 45). Durch Salpetersäure werden sie zu Nitroverbindungen oxydirt.

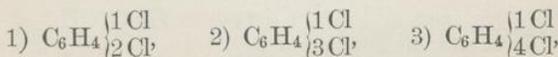
Es gibt also nur ein Chlorbenzol, nur ein Hydroxybenzol, nur ein Amidobenzol, nur ein Nitrobenzol, eine Benzolsulfonsäure, ein Methylbenzol, ein Carboxylbenzol.

Anders ist schon das Verhältniss, wenn zwei H des Benzols durch zwei einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt sind. Hier hat die gegenseitige Stellung der beiden substituierenden Elemente grossen Einfluss auf die Natur des entstehenden Körpers. Nehmen wir den einfachsten Fall an, dass zwei Chlor in das Benzol für zwei H eingetreten sind, so haben wir die drei Fälle:



also: 1) CCl . CCl . CH . CH . CH . CH  
 2) CCl . CH . CCl . CH . CH . CH  
 3) CCl . CH . CH . CCl . CH . CH,

oder wenn wir das oberste C mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:



ein vierter Körper ist nicht möglich, denn 1.5 ist gleich 1.3, weil die beiden Chlor durch ein H geschieden sind, und 1.6 ist gleich 1.2. Es sind folglich die beiden eintretenden Elemente oder Atomgruppen entweder 1) neben einander gelagert (1.2, 1.6), oder 2) durch ein H getrennt (1.3, 1.5), oder 3) durch zwei H getrennt, einander gegenübergestellt (1.4).

Folglich sind theoretisch möglich:

drei Dichlorbenzole,  
 drei Dihydroxylbenzole,  
 drei Diamidobenzole,  
 drei Chlorhydroxylbenzole,  
 drei Chloramidobenzole,  
 drei Amidonitrobenzole,  
 drei Dinitrobenzole u. s. w. u. s. w.

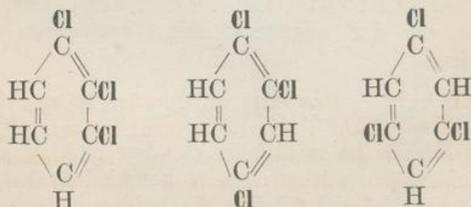
Da die zweifach substituirten Benzole am besten erforscht und meist alle drei theoretisch möglichen Isomeren bekannt sind, hat man diejenigen Stoffe, in welchen die substituierenden Gruppen benachbart sind (1.2 oder 1.6), Orthoverbindungen, diejenigen, in welchen dieselben durch ein H des Benzols getrennt sind (1.3 und 1.5), Metaverbindungen, und endlich die dritten, in denen die substituierenden Gruppen einander gegenübergestellt sind (1.4), Paraverbindungen genannt. Man bezeichnet alsdann in der Formel die betreffende Verbindung durch Vorsetzen des kleinen Anfangsbuchstabens o oder m oder p.

oC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> heisst Orthodichlorbenzol  
 mC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> heisst Metadinitrobenzol  
 pC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>2</sub> heisst Parachlornitrobenzol.

Diese Bezeichnungsweise überträgt man auch auf die dreifach substituirten Derivate des Benzols, z. B.

opC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> ist C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (1. 2. 4).

In gleicher Weise existiren drei Isomere eines dreifach substituirten Benzols, wenn die drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Atomgruppen unter einander identisch sind:



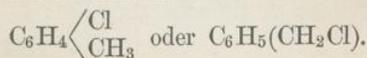
also: 1) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Cl} \\ 2 \text{ Cl} \\ 3 \text{ Cl} \end{array} \right\}$  2) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Cl} \\ 2 \text{ Cl} \\ 4 \text{ Cl} \end{array} \right\}$  3) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  $\left. \begin{array}{l} 1 \text{ Cl} \\ 3 \text{ Cl} \\ 5 \text{ Cl} \end{array} \right\}$

(1. 2. 5) ist = (1. 2. 4) und (1. 2. 6) ist = (1. 2. 3). Statt des Chlors können wir jede andere einwerthige Atomgruppe nennen.

Treten aber verschiedene Atomgruppen für drei H in das Benzol ein, so wird die Zahl der Isomeren noch grösser. Bei zwei verschiedenen Elementen oder Atomgruppen ist z. B. die Zahl der Isomeren gleich sechs. Wir wollen sie jedoch nicht durchführen.

Bei vierfacher Substitution findet, sobald alle vier H durch dasselbe Element etc. vertreten sind, dieselbe Relation statt, wie bei zweifacher Substitution, bei Eintritt verschiedener Elemente etc. wird die Zahl der isomeren Verbindungen noch grösser als im vorigen Falle. Endlich ist, wenn nur ein H im Benzol unersetzt bleibt, also z. B.  $C_6HCl_5$ , wieder nur ein Körper möglich.

Ist im Benzol ein H (oder mehrere) durch  $CH_3$  vertreten, so kann die Substitution von Cl z. B. sowohl im Benzol (im Kern) als im Methyl (in der Seitenkette) erfolgen, dann entsteht eine neue Art von Isomeren: z. B.

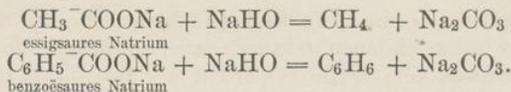


Die auffallenden Unterschiede bei diesen Isomeren werden wir später kennen lernen.

Eine neue Art von Isomerie ist folgende. Ebenso gut wie ein H des Benzols durch Methyl vertreten werden kann, kann es auch durch Aethyl  $C_2H_5$  ersetzt werden, ein Aethylbenzol ist aber isomer jedem der drei Dimethylbenzole:

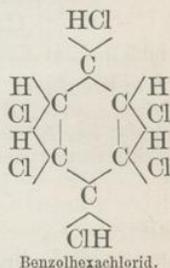
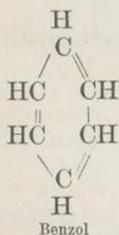
- 1)  $C_6H_4 \cdot \begin{array}{l} 1CH_3 \\ \cdot 2CH_3 \end{array}$ ;    2)  $C_6H_4 \cdot \begin{array}{l} 1CH_3 \\ \cdot 3CH_3 \end{array}$ ;    3)  $C_6H_4 \cdot \begin{array}{l} 1CH_3 \\ \cdot 4CH_3 \end{array}$ ;  
 4)  $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ ; alle vier  $C_8H_{10}$  zusammengesetzt.

**Benzol,  $C_6H_6$ .** Fast alle organischen Körper liefern bei sehr hoher Temperatur (helle Rothgluth) Benzol. Es entsteht daher Benzol bei der Fabrication des Leuchtgases und ist im Steinkohlentheer enthalten, aus welchem es durch Destillation gewonnen wird. Es entsteht ferner, wenn seine Carboxylderivate mit einem Alkali gemischt der trockenen Destillation unterworfen werden. Diese Reaction ist ganz analog der Bildung des Grubengases aus Essigsäure:



Das Benzol (früher auch Benzin genannt<sup>\*)</sup>, ist eine bei 80.5° siedende, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit mit eigenthümlich aromatischem Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0.88. Es ist leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender russender Flamme. Bei 0° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche bei 8° wieder schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze etc. In der Technik dient es vorzüglich als Ausgangspunkt zur Darstellung des Anilins und der aus diesem darstellbaren Farbstoffe. Leitet man Chlor durch Benzol, so addirt sich das Chlor zu demselben und man erhält  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4$ , und schliesslich  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ .

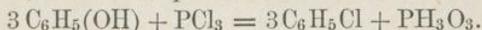
Es werden also nach einander alle doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome in einfache aufgelöst:



Versetzt man aber das Benzol mit etwas Jod oder mit Molybdänpentachlorid, so wirkt das Chlor substituierend. Es wird nämlich (in ersterem Falle) zuerst Chlorjod  $\text{JCl}_3$  gebildet, welches die Substitution veranlasst, im zweiten Falle giebt das Molybdänpentachlorid einen Theil seines Chlors an das Benzol ab, wird aber stets durch das hineingeleitete Chlor regenerirt. So erhält man:

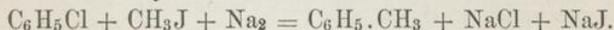
<sup>\*)</sup> Unter Benzin versteht man jetzt gewöhnlich die leicht siedenden Theile des Petroleums, namentlich den bei 70–100° siedenden Theil, also ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , hauptsächlich  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  etc.

Monochlorbenzol,  $C_6H_5Cl$ , wenn die Einwirkung des Chlors nicht zu lange gedauert hat. Dasselbe Chlorbenzol kann auch aus dem Hydroxylderivat des Benzols  $C_6H_5(OH)$ , dem Phenol, durch Phosphorchlorid erhalten werden:

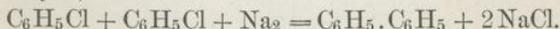


Es ist eine farblose, bei  $132^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Das Chlorbenzol unterscheidet sich wie die meisten Chloride der aromatischen Körper wesentlich von den Chloriden der Fettkörper dadurch, dass das Chlor sehr fest gebunden ist, dass es nicht leicht ausgetauscht werden kann. Weder alkoholische Kalilauge, noch Silbersalze, noch Ammoniak bewirken eine Veränderung. Nur durch nasirenden Wasserstoff wird das Chlorbenzol in Benzol zurückverwandelt. Ein Gemenge von Chlorbenzol und Jodmethyl giebt mit Natrium behandelt Methylbenzol:



Ebenso giebt Chlorbenzol allein mit Natrium digerirt, dadurch, dass das Chlor durch den Benzolrest ersetzt wird, Diphenyl\*):



Wir werden dieser Reaction oft begegnen.

Das Diphenyl,  $C_6H_5.C_6H_5$ , ist eine in farblosen Blättchen krystallisirende, bei  $70^\circ$  schmelzende, bei  $254^\circ$  destillirende Substanz, die ihrerseits wieder Substitutionsproducte zu liefern im Stande ist.

Dichlorbenzole,  $C_6H_4Cl_2$ . Es sind alle drei von der Theorie vorausgesehenen Isomeren bekannt. Zwei von ihnen, hauptsächlich die Paraverbindung (1. 4), in geringerer Menge die Orthoverbindung (1. 2), entstehen bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Jod.

$oC_6H_4Cl_2$  siedet bei  $179^\circ$ ,  $mC_6H_4Cl_2$  bei  $172^\circ$ ,  $pC_6H_4Cl_2$  ist fest, schmilzt bei  $54^\circ$  und siedet bei  $173^\circ$ .

Trichlorbenzole,  $C_6H_3Cl_3$ , ist ebenfalls in allen drei Modificationen bekannt.

Das eine (1. 2. 4) ist durch weitere Chloreinwirkung auf Benzol (es schmilzt bei  $17^\circ$  und siedet bei  $213^\circ$ ), das zweite (1. 3. 5) durch Zersetzung des Trichloranilins zu erhalten (es schmilzt bei  $63^\circ$  und siedet bei  $208^\circ$ ). Das dritte (1. 2. 3) schmilzt bei  $53^\circ$  und siedet bei  $218^\circ$ .

\*) Der Benzolrest  $C_6H_5$  ist Phenyl genannt worden.

Tetrachlorbenzol,  $C_6H_2Cl_4$ . In drei Modificationen bekannt.

1) (1. 2. 4. 5) wie die vorigen darstellbar. Bei  $138^\circ$  schmelzende Krystalle, bei  $246^\circ$  siedend. 2) (1. 2. 4. 6) bei  $51^\circ$  schmelzende Nadeln, bei  $246^\circ$  siedend. 3) (1. 2. 3. 4) bei  $46^\circ$  schmelzende Krystalle und bei  $254^\circ$  siedend.

Pentachlorbenzol,  $C_6HCl_5$ . Bei  $85^\circ$  schmelzende Nadeln, bei  $270^\circ$  siedend.

Perchlorbenzol,  $C_6Cl_6$ , das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Benzol, schmilzt bei  $226^\circ$ , siedet bei  $332^\circ$ .

Monobrombenzol,  $C_6H_5Br$ , entsteht, wenn man Brom mit Benzol längere Zeit (14 Tage) zusammen stehen lässt. Es ist eine bei  $154^\circ$  siedende Flüssigkeit. In höherer Temperatur bilden sich bromreichere Substitutionsproducte, die meist fest sind.

Alle drei Dibrombenzole sind bekannt, zwei von ihnen (1.2) (Sdp.  $224^\circ$ ) und (1.3) (Sdp.  $219^\circ$ ) sind Flüssigkeiten, das dritte (1.4) eine feste, bei  $89^\circ$  schmelzende, bei  $219^\circ$  siedende Substanz.

Tribrombenzole,  $C_6H_3Br_3$ . 1) 1. 2. 4 schmilzt bei  $44^\circ$ , siedet bei  $276^\circ$ . 2) 1. 2. 3 schmilzt bei  $87^\circ$ ; 3) 1. 3. 5 schmilzt bei  $119^\circ$ , siedet bei  $278^\circ$ .

Tetrabrombenzole,  $C_6H_2Br_4$ . 1) 1. 2. 3. 5 schmilzt bei  $99^\circ$ ; 2) 1. 2. 4. 5 schmilzt bei  $140^\circ$ .

Pentabrombenzol,  $C_6HBr_5$ , schmilzt über  $240^\circ$ .

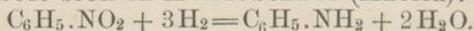
Hexabrombenzol,  $C_6Br_6$ , schmilzt über  $300^\circ$ .

Monojodbenzol,  $C_6H_5J$ , und die jodreicheren Substitutionsproducte bilden sich, wenn man Jod und Jodsäure zugleich auf Benzol einwirken lässt.  $C_6H_5$  ist flüssig (Sdp.  $185^\circ$ ), die anderen sind fest.

Es sind auch Chlorbrombenzole,  $C_6H_4ClBr$ , etc. bekannt.

Nitrobenzol,  $C_6H_5.NO_2$ . Setzt man Benzol zu rauchender Salpetersäure, so lange es sich löst, vermischt dann mit Wasser, so fällt ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel nieder, welches Nitrobenzol ist. Es hat einen angenehmen, bittermandelartigen Geruch (wird deswegen in der Parfumerie unter dem Namen Mirbanöl verwendet), siedet bei  $205^\circ$  und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Durch reducirende Mittel wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt, das Nitrobenzol verwandelt sich in Amidobenzol (Anilin):



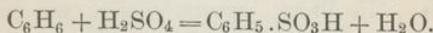
Dinitrobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , entsteht, wenn Benzol zu einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gefügt wird.

Die Orthoverbindung schmilzt bei  $118^\circ$ , die Metaverbindung bei  $90^\circ$ , die Paraverbindung bei  $172^\circ$ .

Durch reducirende Mittel werden sie erst in Nitroamidobenzole (Nitroanilin),  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ , dann in Diamidobenzole,  $C_6H_5 \cdot (NH_2)_2$  übergeführt.

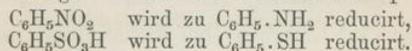
Substitutionsproducte, welche Chlor, Brom und die Nitrogruppe zugleich enthalten, sind in grosser Zahl bekannt.

Benzolsulfonsäure,  $C_6H_5SO_3H$ , wird durch Digeriren von Benzol mit concentrirter Schwefelsäure erhalten:



Sie bildet zerfliessliche Krystalle mit  $1\frac{1}{2} H_2O$ , ist eine einbasische Säure und giebt mit Basen krystallisirende Salze. Durch Salpetersäure wird sie nitriert (in Nitrobenzolsulfonsäuren  $C_6H_4(NO_2)SO_3H$  übergeführt). Durch Phosphorchlorid wird sie in Benzolsulfonchlorid,  $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$  verwandelt, welches durch Ammoniak in Benzolsulfamid  $C_6H_5 \cdot SO_2NH_2$ , (bei  $153^\circ$  schmelzend) und durch Zinkstaub in benzolsulfinsaures Zink  $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2Zn$ , durch Zink und Salzsäure in  $C_6H_5SH$  (Phenylsulfhydrat, den Mercaptanen der Fettreihe entsprechend) übergeführt wird.

In den Sulfonsäuren ist, wie oben S. 199 angeführt ist, der Schwefel in directer Bindung mit Kohlenstoff, daher erfolgt die Reduction in analoger Weise wie bei den Nitrokörpern:



Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure bildet sich die Benzoldisulfonsäure,  $C_6H_4(SO_3H)_2$ , welche zweibasisch ist.

Beim Erhitzen von Benzol mit Schwefelsäureanhydrid entsteht Sulfobenzid, Diphenylsulfon,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , ein bei  $128^\circ$  schmelzender Körper, der keine Säure mehr ist, weil in ihm beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch die Gruppe  $C_6H_5$  ersetzt sind.

Hydroxylbenzol, **Phenol**, **Carbolsäure**, *Acidum carbolicum*,  $C_6H_5(OH)$ . Das Phenol ist der Hauptbestandtheil

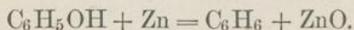
des schweren Steinkohlentheeröls und wird im Grossen daraus dargestellt. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei  $42^{\circ}$  schmelzen und bei  $182^{\circ}$  sieden. Es besitzt einen unangenehmen, lange haftenden Geruch und brennenden, ätzenden Geschmack. Sein spec. Gew. ist 1.065. An der Luft färbt es sich, wenn es nicht vollkommen rein ist, allmählich roth. Seine Krystallisation wird durch eine kleine Menge ihm anhaftenden Wassers verhindert. Es löst sich in 15 Theilen Wasser, ist sehr giftig und erzeugt, auf die Haut gebracht, Blasen. Eisenoxydlösungen werden durch Phenol intensiv violett gefärbt, und ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch Phenol im Sonnenlicht blau gefärbt. Mit Brom versetzt liefert es selbst in verdünnter wässriger Lösung eine weisse Fällung von Tribromphenol. Es wird gegenwärtig in der Medicin als Desinfectionsmittel angewendet.

Die Hydroxylderivate der aromatischen Reihe heissen Phenole, weil sie sich wesentlich von den Alkoholen der Fettkörper unterscheiden. Sie besitzen mehr säureähnliche Eigenschaften, verbinden sich leicht mit Metalloxyden zu salzähnlichen Verbindungen; das Phenol selbst löst sich z. B. in Natronlauge auf und bildet Natriumphenylat,  $C_6H_5ONa$ , es löst seinerseits Bleioxyd, um Bleipherylal zu erzeugen  $(C_6H_5O)_2Pb$ . Tritt in den Benzolkern neben dem OH noch Cl, Br, J oder  $NO_2$ , so haben die entstehenden Producte völlig saure Eigenschaften, sind wahre Säuren.

Die Phenole tauschen bei Behandlung mit Phosphorchlorid oder Bromid ihr OH gegen Cl, Br etc. aus.

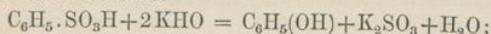
Sie oxydiren sich nicht zu Aldehyden und Säuren, da ja an demselben Kohlenstoff neben dem OH kein H mehr existirt.

Sie vereinigen sich mit Säureresten zu Verbindungen, welche den zusammengesetzten Aethern entsprechen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die Kohlenwasserstoffe über:



Es findet also dadurch eine Rückwärtssubstitution statt. Das Phenol kann aus dem Benzol dargestellt werden 1) indem

man das Benzol in Benzolsulfonsäure verwandelt  $C_6H_5 \cdot SO_3H$ , und dieses mit Kali schmelzt:



2) indem man das Benzol in Nitrobenzol überführt, dieses in Amidobenzol,  $C_6H_5NH_2$ , das Amidobenzol in eine sogenannte Diazobenzolverbindung (s. später) und endlich die Diazobenzolverbindung durch Wasser zerlegt. Auf diesen beiden Wegen lassen sich die verschiedensten Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellen, wenn statt des Benzols selbst ein anderer aromatischer Kohlenwasserstoff oder irgend ein Derivat eines solchen angewendet wird.

Im Phenol können die Wasserstoffatome des Benzolkerns wie im Benzol selbst ausgetauscht werden.

Durch Einleiten von Chlor erhält man:

$C_6H_4Cl(OH)$ , Monochlorphenol, (1.2 Sdp.  $176^\circ$ ; 1.3 Sdp.  $214^\circ$ ; 1.4 Sdp.  $217^\circ$ )

$C_6H_3Cl_2(OH)$ , Dichlorphenol, (1.2.4 Schp.  $43^\circ$ , Sdp.  $214^\circ$ )

$C_6H_2Cl_3(OH)$ , Trichlorphenol (Schp.  $68^\circ$ , Sdp.  $244^\circ$ )

durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von Jod, also durch Chlorjod:  $C_6Cl_5(OH)$  Perchlorphenol (Schp.  $187^\circ$ ).

In gleicher Weise wirken Brom und Jod.

Durch Salpetersäure werden Nitroproducte des Phenols erzeugt, und zwar nur die drei ersten:

$C_6H_4(NO_2)(OH)$  Mononitrophenol (alle drei Modificationen bekannt),

$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$  Dinitrophenol (4 Modificationen bekannt),

$C_6H_2(NO_2)_3(OH)$  Trinitrophenol.

Nitrophenole  $C_6H_4NO_2(OH)$ : 1.2 bildet gelbe, bei  $45^\circ$  schmelzende, bei  $214^\circ$  siedende Prismen; 1.3 bildet farblose, bei  $96^\circ$  schmelzende Krystalle; 1.4 bildet farblose, bei  $115^\circ$  schmelzende Nadeln.

Dinitrophenole  $C_6H_3(NO_2)_2OH$ .  $\alpha$ ) bei  $114^\circ$  schmelzende Blättchen;  $\beta$ ) bei  $64^\circ$  schmelzende Nadeln;  $\gamma$ ) bei  $104^\circ$  schmelzende hellgelbe Nadeln;  $\delta$ ) farblose, bei  $141^\circ$  schmelzende Prismen.

Trinitrophenol, Pikrinsäure,  $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ .

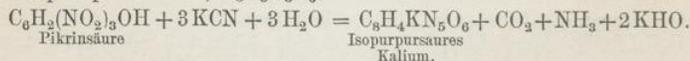
Die Pikrinsäure entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Körper (Indigo, Perubalsam, Seide, Wolle), am leichtesten aus Phenol. Sie krystallisirt in blaugelben, glänzenden, geruchlosen und intensiv bitter schmeckenden Blättchen, ist in Wasser löslich, schmilzt bei  $122^\circ$  und verpufft bei raschem Erhitzen. Schwache Reductionsmittel (Schwefelammonium) verwandeln sie in Di-

nitroamidophenol (Pikraminsäure), stärkere Reduktionsmittel (Zinn und Salzsäure) in Triamidophenol (Pikramin). Sie bildet mit Basen Salze.

Das pikrinsaure Kalium,  $C_6H_2(NO_2)_3OK$  ist ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher beim Erhitzen oder durch Schlag heftig explodirt.

Die Pikrinsäure färbt Seide und Wolle gelb. Sie vereinigt sich mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu charakteristischen Verbindungen.

Mit Cyankalium erhitzt giebt die Pikrinsäure eine tief violett-rothe Flüssigkeit. Es entsteht dabei nämlich das Kaliumsalz der Isopurpursäure,  $C_8H_6N_5O_6$ :



Es giebt auch Derivate des Phenols, welche Chlor oder Brom oder Jod und die Nitrogruppe zugleich enthalten:

z. B.: Monochlornitrophenol,  $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$  etc.

Phenolmethyläther, Anisol,  $C_6H_5O^-CH_3$  entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolkalium:



oder durch Destillation von Phenolkalium mit methylschwefelsaurem Kalium:



in beiden Reactionen analog der Entstehung gewöhnlicher Aether der Fettkörper. Es ist eine farblose, angenehm riechende, bei  $152^\circ$  siedende und in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor, Brom, Jod wird der Benzolkern chlorirt etc., durch Salpetersäure nitriert. Man kennt Mono-, Di- und Tribromanisol, Mono-, Di- und Trinitroanisol.

Phenoläthyläther, Phenetol,  $C_6H_5.O.C_2H_5$ , in analoger Weise dargestellt, siedet bei  $172^\circ$ .

Endlich ist der Phenyläther selbst  $C_6H_5O^-C_6H_5$  zu erwähnen, der durch trockene Destillation des benzoësauren Kupfers dargestellt wird. Er ist eine angenehm riechende, bei  $28^\circ$  schmelzende und bei  $253^\circ$  siedende feste Masse.

Phenolsulfonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown OH \end{matrix}$ . Beim Vermischen

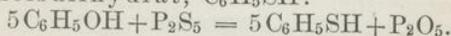
von Phenol mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Phenolsulfonsäuren (1.2 und 1.4), beide einbasische Säuren, welche gut krystallisirende Salze bilden.

Von den Salzen erwähnen wir das Phenolsulfonsäure Zink, *Zincum sulfophenylicum*,  $(C_6H_5SO_4)_2Zn + 7H_2O$ , durch Auflösen von Zinkoxyd in der Säure zu erhalten, krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und dient als Aetz- und Desinfectionsmittel.

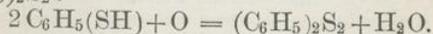
Erwärmt man Phenol mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich Phenoldisulfonsäure,  $C_6H_3(SO_3H)_2(OH)$ , welche zweibasisch ist.

Digerirt man Phenol mit Phosphorpentasulfid, so erhält man

Phenolsulphydrat,  $C_6H_5SH$ :



Es ist ein farbloses, widerlich riechendes, bei  $166^\circ$  siedendes Oel, welches auch indirect durch Reduction der Benzolsulfonsäure erhalten werden kann. Es ist in Wasser unlöslich. Durch den Sauerstoff der Luft geht es in Benzolbisulfid über  $(C_6H_5)_2S_2$ :



Auch das Benzolsulfid,  $(C_6H_5)_2S$ , ist bekannt.

Alle drei Dihydroxylderivate des Benzols sind bekannt, sie heissen: Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon.

Brenzcatechin,  $C_6H_4(OH)_2$ , (Orthoverbindung) wird aus dem Catechin durch schnelle Erhitzung desselben dargestellt. Es bildet quadratische Säulen, die bei  $104^\circ$  schmelzen und bei  $245^\circ$  sieden. Durch Eisenchlorid wird seine wässerige Lösung grün gefärbt.

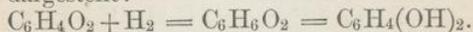
Ein Monomethyläther des Brenzcatechins, das Guajacol,  $C_6H_4(OH)(OCH_3)$  wird bei der trockenen Destillation des Guajaccharzes erhalten und findet sich auch im Buchenholztheerkresot. Es ist eine farblose, bei  $200^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Resorcin,  $C_6H_4(OH)_2$ , (Metaverbindung) gewinnt man durch Schmelzen von benzoldisulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydrat. Es krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei  $118^\circ$  und siedet bei  $276.5^\circ$ . An der Luft wird es roth. Durch Eisenchloridlösung wird es tief violett gefärbt.

Wie vom Phenol die Pikrinsäure, so leitet sich vom Resorcin ein Trinitroderivat ab, das

Trinitroresorcin, Styphninsäure,  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ , welches ausser durch Nitrirung des Resorcins auch durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf manche Harze (Galbanum, Ammoniakgummi) erhalten werden kann. Es krystallisirt in gelben, bei  $176^\circ$  schmelzenden Prismen, ist in Wasser schwer löslich, verpufft beim schnellen Erhitzen und verhält sich wie eine starke zweibasische Säure. Es wird als gelber Farbstoff benutzt.

Hydrochinon,  $C_6H_4(OH)_2$ , (Paraverbindung). Es wird aus dem Chinon  $C_6H_4O_2$  durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid dargestellt:



Es bildet in Wasser lösliche, bei  $169^\circ$  schmelzende, rhombische Säulen und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Durch den Sauerstoff der Luft und durch alle Oxydationsmittel geht es in Chinon über.

**Chinon**,  $C_6H_4O_2$ . Im Chinon, welches der Typus einer ganzen Klasse von Verbindungen ist, sind entweder die beiden Sauerstoffe mit je einer Affinität für zwei H in den Benzolring eingetreten, während sie ihre zweite Affinität unter sich ausgleichen, oder die beiden Sauerstoffatome haften mit beiden Affinitäten am Kohlenstoff des Benzolringes, und es ist eine doppelte Bindung desselben zur einfachen gelöst. In letzterem Falle sind sie demnach gleichsam Doppelketone.

Das Chinon entsteht aus dem Hydrochinon durch Oxydation, auch aus allen den Körpern, aus welchen Hydrochinon entsteht. Man stellt es durch Oxydation des Anilins mit Chromsäure dar. Es bildet goldgelbe, bei  $116^\circ$  schmelzende Krystalle, besitzt einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist giftig und färbt die Haut braun. Durch Oxydationsmittel wird es vollständig zerstört (es entsteht Oxalsäure). Durch Reductionsmittel wird es in Hydrochinon übergeführt.

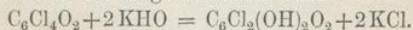
Durch Chlor wird es in gechlortes Chinon verwandelt. Man kennt:

Monochlorchinon,	$C_6H_3ClO_2$ ,
Dichlorchinon,	$C_6H_2Cl_2O_2$ ,
Trichlorchinon,	$C_6HCl_3O_2$ ,
Tetrachlorchinon,	$C_6Cl_4O_2$ .

Das Tetrachlorchinon oder Chloranil,  $C_6Cl_4O_2$ , entsteht aus den verschiedensten aromatischen Verbindungen beim Behandeln mit Kaliumchlorat,  $KClO_3$ . Es wird gewöhnlich aus Phenol dargestellt, bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Schuppen, die erst in sehr hoher Temperatur schmelzen. Durch schweflige Säure kann man alle gechlorten Chinone in gechlorte Hydrochinone verwandeln.

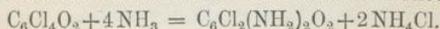
Im Chloranil können 2 Cl durch Hydroxyle und durch Amide ersetzt werden.

Chloranilsäure,  $C_6Cl_2(OH)_2O_2$  oder  $C_6H_2Cl_2O_4$ . Sie entsteht, wenn Chloranil mit Kalilauge erwärmt wird:



Die Chloranilsäure bildet rothe Krystalle und ist zweibasisch.

Chloranilamid,  $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$  oder  $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ , entsteht, wenn alkoholisches Ammoniak auf Chloranil einwirkt:



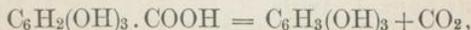
Rothbraune Nadeln, die mit Kali behandelt Ammoniak und Chloranilsäure liefern.

Auch Bromsubstitutionsproducte des Chinons sind dargestellt worden, sie gleichen den gechlorten Chinonen.

Chinon vereinigt sich auch mit Hydrochinon zu einem Zwischenproduct: grünes Hydrochinon oder Chinhydron,  $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ . Es bildet glänzend grüne Nadeln und kann sowohl in Chinon als auch in Hydrochinon übergeführt werden.

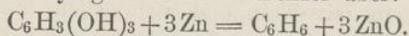
Die drei Trihydroxylderivate des Benzols sind Pyrogallussäure, Phloroglucin und Oxyhydrochinon.

Pyrogallussäure oder Pyrogallol,  $C_6H_3(OH)_3$  oder  $C_6H_6O_3$  entsteht durch Erhitzen von Gallussäure:



und bildet weisse, glänzende Blättchen von bitterem Geschmack, welche bei  $115^\circ$  schmelzen. Sie hat keine eigentl. sauren Eigenschaften, doch verbindet sie sich mit Metallen zu salzartigen Verbindungen. Sie ist leicht in Wasser löslich, ihre wässrige Lösung absorbirt, namentlich wenn Alkali zugegen ist, mit Begierde den Sauerstoff der Luft. Sie wirkt daher stark reducirend. Die Endproducte, welche aus ihr bei der Aufnahme von Sauerstoff entstehen, sind Oxalsäure und Essigsäure. Sie färbt Eisenoxydsalze

schwarzblau, Eisenoxydsalze roth. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht die Pyrogallussäure in Benzol über:



Ihre mit Kalilauge versetzte Lösung wird benutzt, um aus Gasgemengen den Sauerstoff zu entfernen (eudiometrische Analyse). Sie findet in der Photographie Anwendung.

Phloroglucin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , als Spaltungsproduct aus complicirt zusammengesetzten Körpern erhalten, entsteht beim Schmelzen von Phenol mit Natriumhydrat. Es bildet grosse, farblose, süß schmeckende Krystalle, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, schmilzt bei  $210^\circ$  und reducirt alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker. Es sind Brom- und Nitrosubstitutionsproducte von ihm bekannt.

Oxyhydrochinon,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  entsteht in geringer Menge beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natriumhydrat und bildet bei  $133^\circ$  schmelzende Krystalle.

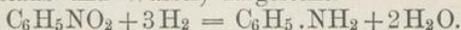
Die Stellung der drei Hydroxyle ist wahrscheinlich beim Pyrogallol 1.2.3; beim Phloroglucin 1.3.5; beim Oxyhydrochinon 1.2.4.

Weitere Hydroxyl-Substitutionsproducte des Benzols sind noch nicht bekannt.

Unter den Amidoderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe nimmt das Amidobenzol den ersten Rang ein, theils weil aus ihm eine ausserordentlich grosse Anzahl von neuen Stoffen dargestellt worden ist, namentlich aber, weil es das Material zur Erzeugung einer Reihe gewerblich sehr wichtiger Farbstoffe liefert.

Amidobenzol, **Anilin**,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . Das Anilin entsteht, wie alle Amidoderivate der aromatischen Reihe, durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers. Die Reduktionsmittel, deren man sich zur Amidirung der Nitrokörper im Allgemeinen, also auch des Nitrobenzols bedient, sind: alkoholisches Schwefelammonium, wobei der Schwefelwasserstoff die reducirende Substanz ist und Bildung von freiem Schwefel stattfindet, dann Zink und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinn und Salzsäure, Eisenfeilspähne und Essigsäure, Zinkstaub und Wasser, endlich Eisenvitriol und Natronlauge.

Das Anilin entsteht aus sehr vielen aromatischen Körpern, z. B. aus Indigo bei der trockenen Destillation, ferner beim Glühen von Knochen und Steinkohlen (es findet sich daher im Steinkohlentheer). Im Grossen wird es stets aus Nitrobenzol durch Reduction (Eisenfeile und Essigsäure oder Zinkstaub und Wasser) dargestellt:



Das Anilin kann nicht (wie das Aethylamin aus Aethylchlorid) aus Monochlorbenzol durch Digestion desselben mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden.

Es ist eine schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, etwas schwerer als Wasser (spec. Gew. 1.02), die bei 185° siedet. Bei längerem Stehen färbt es sich durch Einwirkung von Luft und Licht braun.

Die geringsten Spuren von Anilin werden dadurch erkannt, dass sie mit Chlorkalk eine tiefviolette Färbung, die schnell in schmutzigröth übergeht, erzeugen.

(Die Anilinfarben werden später besprochen werden.)

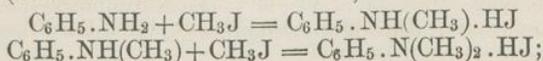
Das Anilin hat basische Eigenschaften, verbindet sich also mit Säuren zu Salzen, von welchen das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Anilin zu erwähnen sind. Es verbindet sich ferner mit manchen Salzen zu eigenthümlichen Verbindungen, z. B.  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ .

Vom Anilin giebt es drei verschiedene Arten von Abkömmlingen, je nachdem der Wasserstoff des Benzolkerns durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird, oder der Wasserstoff des Amids, oder endlich die Substitution sowohl im Benzolkern wie im Amid statthat.

Durch Chlor, Brom, Jod werden Chlor-, Brom- und Jodderivate des Anilins, durch concentrirte Schwefelsäure Sulfonsäuren, durch Salpetersäure Nitroderivate erzeugt, bei denen die Substitution im Benzolkern erfolgt.

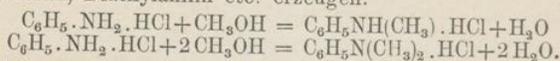
Durch die Chloride etc. der Fettkörper entstehen Derivate des Anilins, in welchen der Amidwasserstoff vertreten ist.

Digerirt man Anilin mit Jodmethyl, Jodäthyl etc., so erhält man Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin (secundäre und tertiäre Aniline):



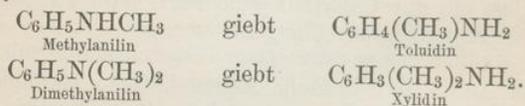
auch die Ammoniumverbindungen  $C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_3J$  und  $C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_3OH$  sind bekannt.

Statt des Jodmethyls, Jodäthyls etc. kann man sich auch der Alkohole bedienen, welche bei hoher Temperatur mit dem salzsauren Anilin chlorwasserstoffsäures Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin etc. erzeugen.



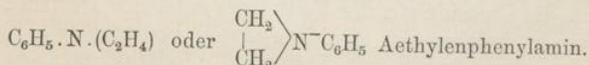
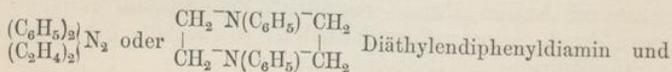
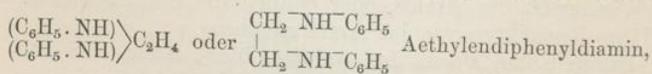
Alle Aniline, in welchen ein oder beide Amidowasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste vertreten sind, sind dem Anilin ähnliche Flüssigkeiten, welche, da sie basischen Charakter besitzen, mit Säuren krystallisirende Salze bilden.

Werden diese secundären und tertiären Aniline längere Zeit in geschlossenen Gefäßen auf  $300^{\circ}$  erhitzt, so verwandeln sie sich in primäre Basen, indem das Methyl der Amidogruppe mit einem Wasserstoff des Benzolkerns den Platz tauscht:



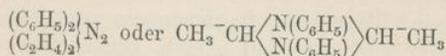
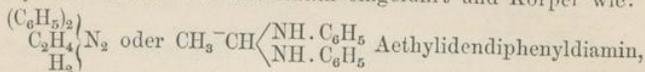
Durch diese Reaction ist es gelungen, im Anilin nach und nach allen Wasserstoff des Benzolkerns durch Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen.

Ebenso wie die beiden H des Amids im Anilin nach einander durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden können, können sie auch durch zweiwerthige Reste ausgetauscht werden, nur dass je 2 H in zwei Anilinmoleculen oder in einem durch eine zweiwerthige Gruppe vertreten werden, so z. B. entstehen:



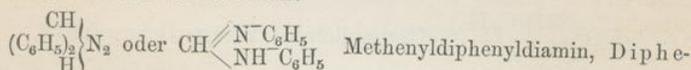
Im ersten Falle sind zwei H in zwei Anilinmoleculen durch ein Aethylen, im zweiten vier H in zwei Anilinmoleculen durch zwei Aethylen, im dritten zwei H in einem Anilinmoleculen durch ein Aethylen vertreten. Sie entstehen alle durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin.

Auch die mit dem Aethylen  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  isomere Gruppe  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$  „Aethyliden“ hat man in das Anilin eingeführt und Körper wie:

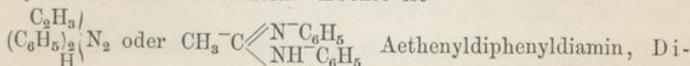


Diäthylidendiphenyldiamin, erhalten, welche durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilin entstehen. Die Isomerie beider Reihen tritt durch die Structurformeln klar hervor. In dem einen Falle (bei den Aethylenverbindungen) ist jeder der beiden Kohlenstoffe des  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit N verbunden, im anderen Falle nur der eine von beiden mit zwei N.

Ferner kann man auch dreiwertige Kohlenwasserstoffreste in das Anilin einführen, z. B.  $\text{CH}\equiv$  durch Einwirkung des Chloroforms auf Anilin. Hierbei müssen wenigstens zwei Anilinmolecüle in Action treten. So hat man:



nylformamidin erhalten. Ebenso ist

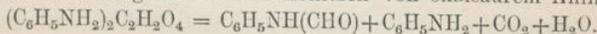


phenylacetamidin etc. bekannt. Alle diese Körper besitzen die Fähigkeit, je nachdem ein oder zwei Anilinreste in ihnen enthalten sind, sich mit einem oder mit zwei Molecülen Säure zu Salzen zu vereinigen.

Endlich hat man den Amidowasserstoff durch Säurereste ersetzt; diese Körper heissen Anilide:

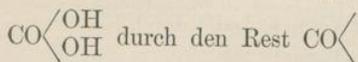
Formanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{CHO})$ ; CHO ist der einwertige Rest der Ameisensäure.

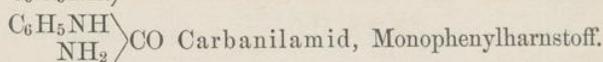
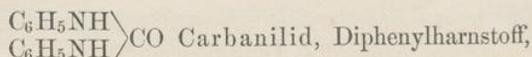
Es wird dargestellt durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin:



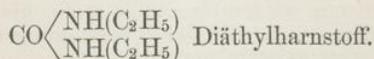
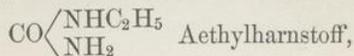
Acetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ , erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilin, oder durch Kochen von Anilin mit Eisessig, schmilzt bei  $112^\circ$  und siedet bei  $295^\circ$ .

Ferner durch einen zweiwertigen Säurerest einer zwei-basischen Säure, z. B. aus der hypothetischen Kohlensäure

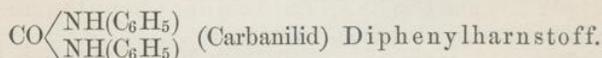
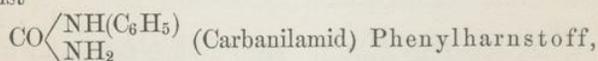




Beide sind Harnstoffe, in denen ein oder zwei H durch den Benzolrest vertreten sind. Denn, wie bereits oben S. 53 auseinandergesetzt worden ist, können ein oder zwei Wasserstoffatome im Harnstoff durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden, z. B.:

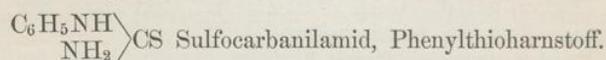
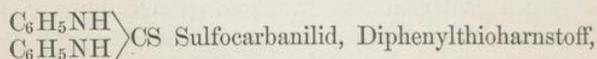


Also ist

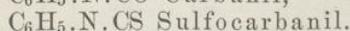
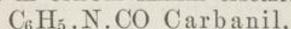


Ihnen entsprechen, von der hypothetischen Sulfokohlensäure:

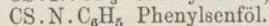
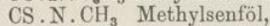
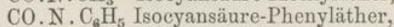
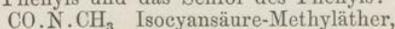
$\text{CS} \begin{array}{l} \langle \text{SH} \\ \text{SH} \end{array}$  durch Vertretung der SH durch  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ , den Anilinrest, oder auch vom geschwefelten Harnstoff:  $\text{CS} \begin{array}{l} \langle \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  durch Vertretung des Wasserstoffs sich herleitend:



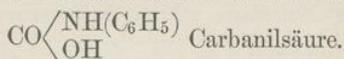
Ferner solche, bei denen der zweiwerthige Säurerest beide Amidwasserstoffe in einem Anilin ersetzt:



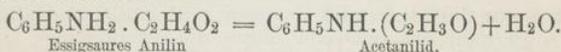
Diese beiden Körper sind aber nichts anderes als der Isocyan säureäther des Phenyls und das Senföl des Phenyls:



Endlich kann auch der einwerthige Rest einer zwei-basischen Säure ein Atom des Amidwasserstoffs ersetzen.

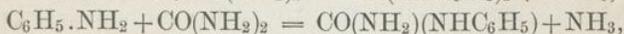
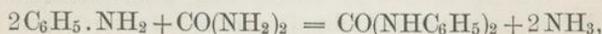


Wir werden noch viele ähnliche Anilide kennen lernen. Sie entstehen alle beim Erhitzen der entsprechenden Anilinsalze durch Austritt der Elemente des Wassers oder des Schwefelwasserstoffs:



Jedoch können diese Anilide durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Anilinsalze übergehen. Bei einigen derselben sind besondere Darstellungsmethoden bekannt, die wir bei jedem derselben erwähnen werden.

Carbanilid (Diphenylharnstoff)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \end{array} \right\rangle$   
(Schp. 235°) und Carbanilamid (Monophenylharnstoff):  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$  (Schp. 144°) entstehen, wenn Anilin mit Harnstoff erhitzt wird:



oder wenn Kaliumcyanat mit schwefelsaurem Anilin gekocht wird.

Nach letzterer Reaction bilden sich also die beiden substituirten Harnstoffe in derselben Weise, wie der Harnstoff selbst. Dieser entsteht bekanntlich beim Kochen von Kaliumcyanat mit Ammoniumsulfat (s. S. 51). Wird das Ammoniumsulfat mit dem Anilinsulfat vertauscht, d. h. mit dem phenylirten Ammoniumsulfat, so entsteht der phenylirte Harnstoff.

Beide sind in Nadeln krystallisirende feste Körper.

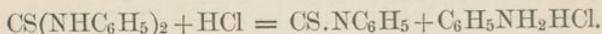
Das Carbanil (Isocyansäurephenyläther),  $\text{CONC}_6\text{H}_5$ , entsteht aus dem Phenylsenfö. Es ist eine heftig riechende, bei 163° siedende Flüssigkeit.

Sulfocarbanilid,  $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , entsteht beim Digeriren von Anilin mit Schwefelkohlenstoff:

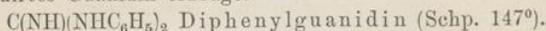


Es ist ein in Blättern krystallisirender, bei 144° schmel-

zender Körper, welcher mit Quecksilberoxyd digerirt den Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und Carbanilid bildet, mit concentrirter Salzsäure erhitzt Sulfocarbanil liefert:



Mit Ammoniak und Bleioxyd digerirt wird der Schwefel des Sulfocarbanilids durch die Gruppe NH ersetzt, es wird also ein substituirtes Guanidin erzeugt:



Wird das Sulfocarbanilid dagegen mit Anilin und Bleioxyd digerirt, so wird der Schwefel durch die zweiwerthige Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^=$  ausgetauscht, also  $\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , Triphenylguanidin (Schp. 143°) gebildet.

Sulfocarbanil oder Phenylsenföl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ , ist eine farblose, dem Senföl ähnlich riechende, bei 222° siedende Flüssigkeit, die auch in ihren Reactionen sich den Senfölen analog verhält.

In gleicher Weise sind Anilide bekannt, welche die Reste der Oxalsäure, der Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc. enthalten.

Endlich kann der Amidwasserstoff durch den Benzolrest selbst vertreten sein. So erhält man beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin Diphenylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , welches bei 54° schmilzt, bei 310° siedet und basische Eigenschaften besitzt, sich also mit Säuren zu Salzen vereinigt. Auch das Triphenylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ , bei 127° schmelzend, ist bekannt.

Dem Wasserstoff des Benzolkerns im Anilin kann natürlich mit Leichtigkeit jedes Element und jede Atomgruppe substituirt werden, welche in das Benzol selbst eintreten. Wir stehen hier wieder stets mehreren Isomeren gegenüber, je nachdem die substituierenden Atome oder Gruppen neben das Amid sich lagern, oder durch ein H, oder durch zwei H davon getrennt sind.

So kennt man Chlor-, Brom-, Jod-, Nitraniline, Anilinsulfonsäure, dann Di- und Trichlor- (resp. -brom-, -jod- etc.) Aniline, meist in mehreren Modificationen.

In diesen substituirtten Anilinen kann der Wasserstoff des Amids auch noch ausgetauscht werden, z. B. Chloracetanilid etc.

Wenn im Benzol zwei H durch die Amidogruppen ersetzt sind, so sind ebenfalls drei isomere Verbindungen möglich, welche unter dem Namen

Diamidobenzol oder Phenylendiamin,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , bekannt sind.

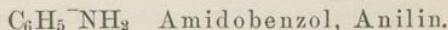
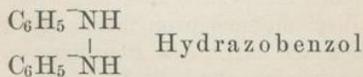
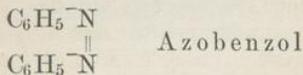
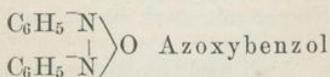
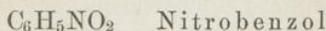
$\alpha$ ) 1.2 schmilzt bei  $102^\circ$ , siedet bei  $252^\circ$ ;  $\beta$ ) 1.3 schmilzt bei  $63^\circ$ , siedet bei  $287^\circ$ ;  $\gamma$ ) 1.4 schmilzt bei  $147^\circ$ , siedet bei  $267^\circ$ .

Die Orthodiamidoderivate der Kohlenwasserstoffe bilden beim Erhitzen mit organischen Säuren unter Wasserabspaltung die Amidine, beim Erhitzen mit Aldehyden Aldehydine, z. B.  $C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3.COOH = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C.CH_3$ , Aethenylphenylenamidin,  $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3.CHO = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle (CH.CH_3)_2$ , Phenylaldehydin.

Triamidobenzol,  $C_6H_3(NH_2)_3$ , durch Reduction von Dinitranilin erhalten, schmilzt bei  $103^\circ$ , siedet bei  $330^\circ$ .

Zwischen dem Nitrobenzol und dem Amidobenzol steht eine Reihe von Körpern, die sowohl durch theilweise Reduction des Nitrobenzols, als auch durch Oxydation des Amidobenzols entstehen.

Es sind, wenn wir vom Nitrobenzol ausgehen:



Diese intermediären Verbindungen werden Azoverbindungen\*) genannt. In den Azoverbindungen sind also zwei

\*) Der Stickstoff wurde bekanntlich von Lavoisier *Azote* genannt, von welchem Worte die beiden Silben Azo hergeleitet sind.

Benzolreste durch zwei Stickstoffatome mit einander verkettet.

Das Azoxybenzol,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{array} \right\} \text{O}$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ , entsteht,

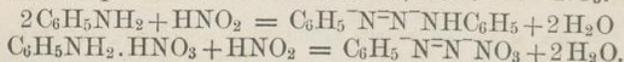
wenn man Nitrobenzol mit alkoholischem Kali kocht. Es krystallisirt in gelben, glänzenden, bei  $36^\circ$  schmelzenden Nadeln, erzeugt mit Salpetersäure Nitroproducte und wird durch Reduction in Azobenzol und Hydrazobenzol übergeführt.

Azobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_{12}\text{N}_{10}\text{N}_2$ , entsteht durch Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali. Es ist eine in grossen gelbrothen Blättchen krystallisirende, bei  $66^\circ$  schmelzende Substanz, welche mit Salpetersäure Nitroproducte liefert.

Hydrazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , entsteht durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Azobenzol. Es krystallisirt in farblosen, bei  $131^\circ$  schmelzenden Tafeln. Durch Oxydationsmittel geht es wieder in Azobenzol über, durch Reductionsmittel in Anilin. Durch Säuren geht es sofort in eine mit ihm isomere Substanz, in Benzidin über  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , welches auch aus Dinitrodiphenyl  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  durch Reduction mittelst Schwefelammonium entsteht. Dieses ist ein bei  $118^\circ$  schmelzender, in silberglänzenden Blättchen krystallisirender Körper mit stark basischen Eigenschaften.

Aehnlich dem Azobenzol constituirt ist eine grosse Anzahl von Verbindungen, in welchen mit dem Benzolrest  $\text{C}_6\text{H}_5$  zwei durch doppelte Bindung unter sich vereinigte Stickstoffatome zusammenhängen:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}$ , die sog. Diazoverbindungen. Das Azobenzol wäre dann nur ein besonderer Fall in dieser Verbindungsklasse, in ihm ist die freie Affinität am zweiten Stickstoff durch den Benzolrest gesättigt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrige Säure, so entsteht zuerst Diazobenzolanilid, Diazoamidobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$ , bei weiterer Einwirkung oder bei Anwendung von salpetersaurem Anilin entsteht salpetersaures Diazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{NO}_3$ .



Es werden also durch die Einwirkung der salpetrigen Säure beide Amidwasserstoffe eines Anilinmolecöls durch zwei Affinitäten eines Stickstoffatoms ersetzt, während die dritte Affinität des Stickstoffs frei bleibt.

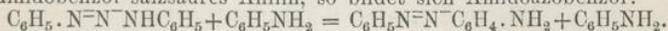
Ebenso wie das Anilin selbst bilden auch die substituirten Aniline, Chloranilin etc. unter dem Einfluss der salpetrigen Säure Diazoverbindungen.

#### Charakteristik der Azoverbindungen.

Von diesen lediglich der aromatischen Reihe angehörenden Verbindungen entstehen die Azoxyverbindungen durch Behandeln der Nitroderivate mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumamalgam. Sie sind gelb oder roth gefärbt und werden durch Reduction in Amidoderivate übergeführt (Azoxybenzol z. B. in Amidobenzol, d. i. Anilin).

Die Azoderivate entstehen ebenfalls durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge oder von Natriumamalgam auf die Nitroderivate, ferner durch Oxydation der Amidoverbindungen mit Chlorkalk, Chromsäure etc., endlich durch Oxydation der Hydrazoverbindungen und sind ebenfalls gelb oder roth gefärbt, meist ohne Zersetzung destillirbar, werden durch Oxydation in Azoxyverbindungen übergeführt und liefern mit Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Substitutionsproducte.

In eigenthümlicher Reaction entstehen diese Azoverbindungen auf Zusatz von salzsauren aromatischen Aminbasen zu den Diazamidoverbindungen. Fügt man z. B. zu einer Auflösung von Diazamidobenzol salzsaures Anilin, so bildet sich Amidoazobenzol:

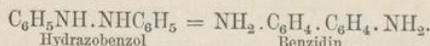


Es findet demnach die Umsetzung in der Weise statt, dass ein Wasserstoff des Benzolkerns im Anilinmolecül mit dem Atomcomplex  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  zu Anilin sich wieder vereinigt, während der Rest  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}$  an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffatoms sich lagert. Das austretende Wasserstoffatom ist stets dasjenige, welches zur Amidogruppe in der Parastellung sich befindet, es können daher von den substituirten Anilinen die Ortho- und Metaderivate diese Reaction leicht zeigen, schwerer die Paraderivate, da alsdann das bei der Reaction am leichtesten sich betheiligende Wasserstoffatom bereits durch andere Elemente oder Radicale ausgetauscht ist.

Noch leichter entstehen Azoverbindungen beim Vermischen von Diazoverbindungen mit den Salzen der aromatischen Diaminbasen (z. B. mit salzsaurem m.-Phenylendiamin), wenn die beiden Amidogruppen in der Metastellung sich befinden. Die dabei sich bildenden Diamidoazoverbindungen zeichnen sich durch intensive Färbekraft aus, werden daher vielfach als Farbstoffe benutzt und heißen Chrysoïdine, z. B.:



Die Hydrazoverbindungen, welche durch Reduction der Azoverbindungen entstehen, sind farblos, nicht ohne Zersetzung destillirbar und verwandeln sich durch Säuren, indem die beiden Benzolreste sich gegenseitig binden, in mit ihnen isomere Aminbasen, z. B.



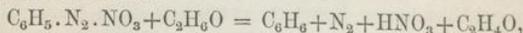
Diese Umwandlung findet jedoch nur dann statt, wenn das zur NH-Gruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom nicht durch andere Atome oder Radicale ausgetauscht ist.

Die wichtigste hierher gehörige Körperklasse, die Diazoverbindungen, entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Salze der aromatischen Aminbasen und zeichnet sich durch ihre grosse Unbeständigkeit und demzufolge auch grosse Reactionsfähigkeit aus. Die Diazokörper explodiren beim Erhitzen oder Daraufschlagen und werden beim Kochen ihrer Lösungen unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Beim Erwärmen mit Wasser tauschen sie die beiden Stickstoffatome gegen OH aus und liefern ein Phenol:



beim Kochen mit absolutem Alkohol tauschen sie die beiden N gegen Wasserstoff aus:

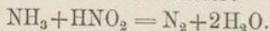


beim Kochen mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure tauschen sie die beiden N gegen Cl, Br oder J aus:



Man kann demnach mittelst der Diazoverbindungen die Amido-, bez. die Nitroverbindungen der aromatischen Stoffe leicht in die Hydroxyl-, Chlor-, Brom- etc. Verbindungen überführen.

Der Uebergang des Anilins (und aller Amidderivate der aromatischen Verbindungen) in Diazokörper und der leichte Zerfall der letzteren unter Stickgasentwicklung ist ein Process, den wir bereits beim Ammoniak kennen gelernt haben, nur dass dort diese beiden Reactionen zu gleicher Zeit verlaufen. Bekanntlich zerfällt das salpetrige Ammonium (d. h. Ammoniak + salpetrige Säure) beim Erwärmen in Stickstoff und Wasser:



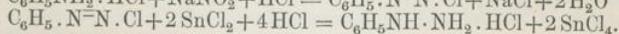
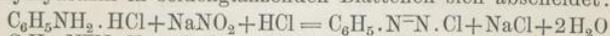
Vergl. auch Seite 47 über die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Aminbasen.

Die freien Diazoverbindungen sind kaum bekannt, sie sind wahrscheinlich Hydrate, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}=\text{N}^+\text{OH}^-$ , aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande darstellbar. Sie verbinden sich jedoch mit Säuren und mit Basen, z. B. Diazobenzolnitrat, Diazobenzolsulfat, Diazoamidobenzol, Diazobenzolkalium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{K}$  etc. Mit Brom liefern sie ein Perbromid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{Br}_2$ ,

welches durch Ammoniak in sog. Imid, z. B. Diazobenzolimid  $C_6H_5.N_3$ , umgewandelt wird.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäuren der Aminbasen entstehen freie Diazokörper folgender Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=N \\ \diagdown SO_3 \end{matrix}$ , d. h. salzartige Verbindungen, bei denen das OH des Diazohydrats mit dem H der Sulfongruppe als  $H_2O$  ausgetreten ist.

Aus den Diazoverbindungen kann man auch leicht zu Hydrazinverbindungen (vergl. S. 48) gelangen. Das Diazobenzolnitrat z. B. wird durch saures schwefligsaures Kalium in die Verbindung  $C_6H_5.NH.NHSO_3K$ , phenylhydrazinsulfonsaures Kalium verwandelt, aus welchem durch concentrirte Salzsäure das salzsaure Phenylhydrazin  $C_6H_5.NH.NH_2.HCl$  erhalten werden kann. Noch leichter erhält man das Phenylhydrazin aus dem Diazobenzolchlorid durch Reduction des letzteren mit Zinnchlorür. Man löst Anilin in der zehnfachen Menge Salzsäure und fügt unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu. Dadurch entsteht Diazobenzolchlorid, welches in Lösung bleibt. Nun setzt man eine Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure hinzu, wodurch das in starker Salzsäure schwer lösliche salzsaure Phenylhydrazin in seidenglänzenden Blättchen sich abscheidet:



Das Phenylhydrazin  $C_6H_5.NH.NH_2$  ist ein in grossen, farblosen Prismen krystallisirender, bei  $23^\circ$  schmelzender, bei  $234^\circ$  siedender Körper.

Ebenso wie aus den nitrirten Benzolen durch Reduction die Amidoderivate dargestellt werden, so kann das einfach zweifach und dreifach nitrirte Phenol in die entsprechender Amidokörper übergeführt werden:

Mononitrophenol,  $C_6H_4(NO_2)OH$  in

Amidophenol,  $C_6H_4(NH_2)OH$ ,

Dinitrophenol,  $C_6H_3(NO_2)_2OH$  in

Amidonitrophenol,  $C_6H_3(NO_2)(NH_2)OH$

und Diamidophenol,  $C_6H_3(NH_2)_2OH$ ,

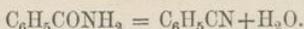
Tinitrophenol (Pikrinsäure),  $C_6H_2(NO_2)_3OH$  in

Dinitroamidophenol (Pikraminsäure),  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$

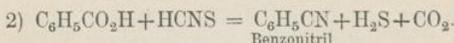
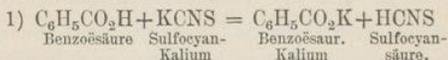
und Triamidophenol (Pikramin),  $C_6H_2(NH_2)_3OH$ .

Wie von den Fettkörpern zwei Cyanide bekannt sind, von denen das eine den Kohlenstoff des Cyans, das andere den Stickstoff desselben am Kohlenstoff des Fettkörperrestes gebunden hält, so leiten sich auch vom Benzol zwei Cyanderivate her, Cyanbenzol oder Benzonitril,  $C_6H_5.CN$  und Isocyanbenzol  $C_6H_5.NC$ . Das Cyanbenzol wird durch Destillation des Benzamids

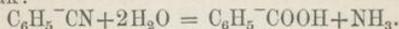
(s. später) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, daher sein Name Benzotrinitril:



Es entsteht auch durch Erhitzen von Benzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  mit Sulfoeyankalium:

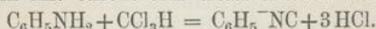


Beim Erhitzen mit Alkalien verwandelt es sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Carboxylbenzol (Benzoesäure) und Ammoniak:

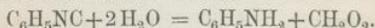


Es ist eine nach bitteren Mandeln riechende, bei  $191^\circ$  siedende, farblose Flüssigkeit, die durch Salpetersäure nitriert werden kann.

Das Isocyanbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$  wird dargestellt durch Digerieren von Anilin mit Chloroform unter Zusatz von Kaliumhydrat:



Das Kaliumhydrat dient nur zur Beschleunigung der Reaction. Durch Säuren wird es unter Aufnahme der Elemente des Wassers zersetzt zu Anilin und Ameisensäure:



Es ist eine höchst widerlich riechende, bei  $160^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf Benzol in hoher Temperatur erhält man unter  $\text{HCl}$  Abspaltung die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ , Phosphorylchlorid, welches durch Wasser zu phosphoryliger Säure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2\text{O}_2$ , zersetzt wird. Es vereinigt sich mit Chlor direct zu Phosphoryltetrachlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ , das seinerseits durch wenig Wasser zu Phosphoryloxychlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ , durch viel Wasser zu Phosphorylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ , zersetzt wird. Die Phosphorylsäure oder Phenylphosphinsäure entspricht der Methylphosphinsäure (vergl. S. 72), wie auch das Phosphorylchlorid dem Methylphosphin entspricht, nur dass der Wasserstoff desselben durch Chlor ausgetauscht ist.

Das Phenylphosphin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ , ist aus dem Phosphorylchlorid mittelst Jodwasserstoffgas zu erhalten.

Von Metallderivaten des Benzols ist nur das Quecksilberphenyl,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , bekannt, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol darstellbar ist. Es ist eine bei  $120^\circ$  schmelzende Substanz, welche leicht das  $\text{Hg}$  gegen andere Gruppen auszutauschen vermag.

## Toluol.

Wir haben bis jetzt diejenigen Derivate des Benzols kennen gelernt, in denen der Wasserstoff des Benzolkerns durch Halogene oder durch Atomgruppen, welche Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten, ersetzt sind.

Endlich gelangen wir zu derjenigen Art von Substitution im Benzol, durch welche die Reihen der aromatischen Körper ebenso wie die der fetten Körper aufgebaut werden, zur Substitution von Kohlenwasserstoffresten, eines Methyls und eines einwerthigen Abkömmlings des Methyls für je ein Wasserstoffatom des Benzols. Betrachten wir zuerst die zwei einfachsten Fälle, diejenigen nämlich, in welchen an die Stelle eines H ein Methyl  $\text{CH}_3$  und ein Aethyl  $\text{C}_2\text{H}_5$  in den Benzolkern eingetreten sind:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ .

In diesen Verbindungen sind die beiden Hauptgattungen der organischen Verbindungen, die Fettkörper und die aromatischen Stoffe, zu gleicher Zeit vertreten. Alle Derivate, welche durch Substitution für den Wasserstoff im Benzolreste selbst entstehen, werden die Charaktere der aromatischen Körper besitzen, sie werden wahre Homologe der entsprechenden Benzolderivate sein. Dagegen werden alle Derivate, welche durch Substitution für den Wasserstoff des Methyls oder Aethyls entstehen, die charakteristischen Eigenschaften der Fettkörper an sich tragen, sie werden aromatische Körper nur insofern sein, als in ihnen der Benzolrest mit seinen leicht zu substituierenden Wasserstoffatomen noch vorhanden ist. Wir wollen gleich Beispiele anführen. Im Methylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , entsteht durch die Einwirkung von Chlor ein monochlorirtes Substitutionsproduct, das Chlor kann entweder in den Benzolrest eintreten, um die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_3$  zu liefern (wenn wir die drei möglichen Isomeriefälle für den Augenblick ausser Acht lassen). Ein solches Chlorid hat alle charakteristischen Eigenschaften des Monochlorbenzols, das Chlor ist des doppelten Austausches wenig fähig, weder Kaliumhydrat noch Silberoxyd vermögen es in Hydroxyl umzusetzen, auch durch Ammoniak wird ihm nicht die Amidogruppe substituirt. Dagegen hat der Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  alle Eigenschaften eines Chlorids aus der Reihe der Fettkörper. Das Chlor ist des doppelten Austausches

fähig, es kann leicht durch Hydroxyl ausgetauscht werden, wenn man Kaliumhydrat oder Silberoxyd einwirken lässt, es kann ferner leicht in die Amidogruppe umgewandelt werden, wenn das Chlorid der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird. Ebenso wird durch Substitution eines Hydroxyls für Wasserstoff im Benzolkern, z. B.  $C_6H_4(OH).CH_3$ , ein Phenol entstehen, dagegen für Wasserstoff im Methyl ( $C_6H_5.CH_2OH$ ), ein Alkohol etc. Man bezeichnet den Benzolrest als Kern, die Methylgruppe oder Aethylgruppe etc. als Seitenkette.

Wir haben also bei denjenigen Benzolderivaten, welche Seitenketten enthalten, stets zwei sich streng scheidende Gruppen von Verbindungen zu trennen, diejenigen, welche durch Austausch des Wasserstoffs des Benzolkerns entstanden sind, und die anderen, bei denen der Austausch in der Seitenkette stattgefunden hat.

Durch Substitution von Kohlenwasserstoffresten für Benzolwasserstoff können folgende Verbindungen erhalten werden:

Methylbenzol		$C_6H_5-CH_3 = C_7H_8$	
{ Dimethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4(CH_3)_2$	} = $C_8H_{10}$
{ Aethylbenzol		$C_6H_5C_2H_5$	
{ Trimethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_3(CH_3)_3$	} = $C_9H_{12}$
{ Methyläthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\   \\ C_2H_5 \end{matrix}$	
{ Propylbenzol	(2 Isomere)	$C_6H_5-C_3H_7^*)$	
{ Tetramethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_2(CH_3)_4$	} = $C_{10}H_{14}$ ,
{ Dimethyläthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_3(CH_3)_2.C_2H_5$	
{ Diäthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$	
{ Methylpropylbenzol	(6 Isomere)	$C_6H_4.CH_3.C_3H_7$	
{ Butylbenzol	(4 Isomere)	$C_6H_5.C_4H_9^{***})$	

während es also nur einen Kohlenwasserstoff  $C_7H_8$  giebt, giebt es deren vier von der Zusammensetzung  $C_8H_{10}$ , deren

\*)  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$  und  $C_6H_5-CH \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ , Propylbenzol und Isopropylbenzol.

\*\* ) 1)  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$       3)  $C_6H_5.CH \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$

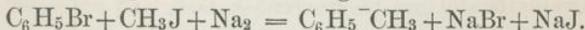
2)  $C_6H_5.CH_2.CH \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$       4)  $C_6H_5.C \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ .

8 von der Zusammensetzung  $C_9H_{12}$ , deren 19 von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}$ , und es wächst die Anzahl der Isomeren bei höherem Kohlenstoffgehalt ausserordentlich schnell. Ferner steigt die Zahl der Isomeriefälle sehr hoch, wenn in einem der höher constituirten Kohlenwasserstoffe eine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Hydroxyl etc. statthat.

Von der fast unendlichen Zahl von Verbindungen, die uns so in der Perspective erscheinen, sind nur verhältnissmässig wenige bekannt, namentlich in den höheren Reihen.

Methylbenzol, **Toluol**,  $C_6H_5-CH_3$  oder  $C_7H_8$ . Gleichzeitig mit dem Benzol bilden sich aus vielen organischen Stoffen bei sehr hoher Temperatur methylirte Benzole, sowohl Monomethylbenzol, als Dimethylbenzol, als auch Trimethylbenzol etc. etc. Diese methylirten Benzole werden durch fractionirte Destillation sowohl vom Benzol, als auch von einander getrennt.

Das Toluol gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen dem Benzol, ist ein farbloses, dem Benzol ähnlich riechendes Oel, das bei  $111^\circ$  siedet, aber unter  $0^\circ$  nicht fest wird. Man kann das Toluol aus dem Benzol künstlich darstellen, wenn man Monobrombenzol und Jodmethyl mischt und das Gemenge mit Natrium digerirt:



Diese Reaction ist geeignet, aus dem Benzol irgend einen höheren, aromatischen Kohlenwasserstoff darzustellen, wir brauchen nur statt des Jodmethyls Jodäthyl anzuwenden, um Aethylbenzol, oder Jodpropyl, um Propylbenzol oder Isojodpropyl, um Isopropylbenzol zu erhalten; ferner können wir das aus dem Benzol erhaltene Toluol in ein Bromtoluol verwandeln und dieses durch Jodmethyl in Dimethylbenzol überführen etc.

Durch oxydirende Mittel geht das Methyl des Toluols in Carboxyl  $COOH$  über. Aber nicht nur, wenn die Seitenkette Methyl  $CH_3$ , sondern auch wenn sie ein Derivat des Methyls mit höherem Kohlenstoffgehalt ist, wird sie in Carboxyl verwandelt. So z. B. liefern Methylbenzol  $C_6H_5CH_3$  und Aethylbenzol  $C_6H_5C_2H_5$  dasselbe Carboxylbenzol  $C_6H_5-COOH$  (Benzoësäure). Es bietet die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe daher einen sicheren Anhaltspunkt zur Erkennung der Anzahl der durch Kohlenwasser-

stoffreste vertretenen H im Benzolkern dar, z. B.  $C_8H_{10}$ , welches beim Oxydiren  $C_6H_5COOH$  liefert, kann nur Aethylbenzol sein, dagegen muss es, wenn es  $C_6H_4(COOH)_2$  liefert, Dimethylbenzol sein.

Chlor wirkt auf Toluol in der Kälte so ein, dass es Wasserstoff des Kernes ersetzt ( $C_6H_4Cl.CH_3$ ), in der Hitze dagegen so, dass es Wasserstoff der Seitenkette austauscht: ( $C_6H_5.CH_2Cl$ ).

Als Chlorderivate des Toluols sind bekannt:

$C_6H_4Cl.CH_3$ Monochlortoluol	$C_6H_2Cl_2.CH_3$ Dichlortoluol	$C_6H_3Cl_3.CH_3$ Trichlortoluol
$C_6HCl_4.CH_3$ Tetrachlortoluol	$C_6Cl_5.CH_3$ Pentachlortoluol	
$C_6H_5.CH_2Cl$ Benzylchlorid	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$ Chlorbenzylchlorid	$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ Dichlorbenzylchlorid
$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ Trichlorbenzylchlorid	$C_6HCl_4.CH_2Cl$ Tetrachlorbenzylchlorid	$C_6Cl_5.CH_2Cl$ Pentachlorbenzylchlorid
$C_6H_5.CHCl_2$ Benzalchlorid	$C_6H_4Cl.CHCl_2$ Monochlorbenzalchlorid	$C_6H_3Cl_3.CHCl_2$ Dichlorbenzalchlorid
$C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ Trichlorbenzalchlorid	$C_6HCl_4.CHCl_2$ Tetrachlorbenzalchlorid	$C_6Cl_5.CHCl_2$ Pentachlorbenzalchlorid
$C_6H_5.CCl_3$ Phenylchloroform	$C_6H_4Cl.CCl_3$ Monochlorphenylchloroform	$C_6H_3Cl_2.CCl_3$ Dichlorphenylchloroform
$C_6H_3Cl_3.CCl_3$ Trichlorphenylchloroform	$C_6HCl_4.CCl_3$ Tetrachlorphenylchloroform	

Dazu sind fast von jedem dieser Chlorderivate mehrere Isomere bekannt, z. B. alle drei des Monochlortoluols, und wir sehen schon hier die Mannigfaltigkeit der Derivate ins Ungeheure steigen.

Leitet man in abgekühltes Toluol Chlor ein, so erhält man die gechlorten Toluole, das Chlor ersetzt Wasserstoff in dem Benzolkern. Leitet man dagegen Chlor in siedendes Toluol ein, so ersetzt das Chlor Wasserstoff im Methyl, es tritt in die Seitenkette ein. Je nach der Dauer der Einwirkung erhält man die Mono-, Di-, Trichloride u. s. w. Leitet man jedoch Chlor in mit Jod versetztes Toluol ein, so dass also eigentlich das Chlorjod  $JCl_3$  wirkt, so erhält man auch in der Siedehitze nur gechlorte Toluole, das Chlor tritt nur in den Benzolkern ein.

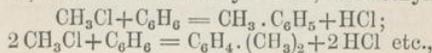
1. a) Monochlortoluol,  $C_6H_4Cl.CH_3$ . Es sind alle drei Isomeren bekannt. Die Ortho- und die Metaverbindung sieden bei  $156^\circ$ , die Paraverbindung bei  $160^\circ$ .

1. b) Benzylchlorid,  $C_6H_5.CH_2Cl$ , durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, oder auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzylalkohol,  $C_6H_5.CH_2OH$  (s. später) erhalten, bildet eine farblose, bei  $176^\circ$  siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Benzoësäure,  $C_6H_5.CO_2H$  (s. später) über.

Wird ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid erwärmt, so erhält man unter Salzsäureentwicklung das Benzylbenzol oder Diphenylmethan,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , eine in Nadeln krystallisirende, angenehm riechende, bei  $26^\circ$  schmelzende und bei  $261^\circ$  siedende Masse. Durch Oxydation geht es in Benzophenon,  $C_6H_5CO \cdot C_6H_5$  (s. später) über.

Diese Reaction erstreckt sich auf alle Chloride der Fettkörper und derjenigen aromatischen Verbindungen, welche das Chlor in der Seitenkette besitzen. Wird ein solches Chlorid mit irgend einem aromatischen Kohlenwasserstoff gemengt und mit Aluminiumchlorid versetzt, so entsteht unter Salzsäureentwicklung eine Verbindung der beiden organischen Stoffe.

So giebt Chlormethyl mit Benzol (bei Zusatz von Aluminiumchlorid) Toluol, aber auch Dimethylbenzol, Trimethylbenzol etc.:



Chloroform giebt unter gleichen Bedingungen mit Benzol Triphenylmethan  $CH(C_6H_5)_3$ , Acetylchlorid giebt mit Benzol Acetophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  u. s. w.

2. a) Dichlortoluol,  $C_6H_4Cl_2 \cdot CH_3$ , entsteht durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol. Es siedet bei  $196^\circ$  und geht durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Dichlordracylsäure,  $C_6H_3Cl_2 \cdot COOH$ , über.

2. b) Monochlorbenzylchlorid,  $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$ , wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Chlortoluol erhalten. Es siedet bei  $214^\circ$ . Durch Oxydation geht es in Chlorderacylsäure über.

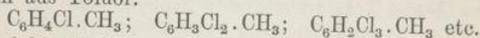
2. c) Benzalchlorid,  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ , entsteht entweder durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, oder durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Benzylaldehyd (Bittermandelöl)  $C_6H_5 \cdot CHO$ . Es siedet bei  $207^\circ$ . Durch Oxydation wird es in Benzoesäure,  $C_6H_5 \cdot CO_2H$ , verwandelt.

3. a) Trichlortoluol,  $C_6H_3Cl_3 \cdot CH_3$ , wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol erhalten. Es siedet bei  $235^\circ$  und wird durch Oxydation in Trichlordracylsäure,  $C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H$ , übergeführt.

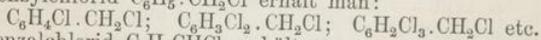
3. b) Dichlorbenzylchlorid,  $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$ , wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Dichlortoluol erhalten. Es siedet bei  $241^\circ$  und geht durch Oxydation in Dichlordracylsäure,  $C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ , über.

Wir wollen damit die Darstellungsweise der Chlorsubstitutionsproducte des Toluols schliessen, weil wir jetzt die Art der Erzeugung aller übrigen Producte leicht ableiten können.

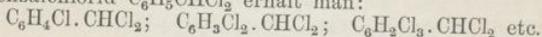
Es entsteht also durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol je nach der Dauer der Einwirkung entweder  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  oder  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CCl_3$ . Wird statt des Toluols ein chlorirtes Toluol angewendet, so erhält man die weiteren gechlorten Producte, also aus Monochlortoluol  $C_6H_4Cl \cdot CH_3$  erhält man  $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$  und  $C_6H_4Cl \cdot CHCl_2$  und  $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$ , aus Dichlortoluol  $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_3$  erhält man  $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$ ,  $C_6H_3Cl_2 \cdot CHCl_2$  und  $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$  u. s. w. Man kann also stets das Chlor in die Seitenkette des Toluols nach Belieben einführen. Ebenso leicht lässt sich aber das Chlor in den Benzolkern einführen, wenn man entweder bei der Operation das Toluol abkühlt, oder es mit Jod mischt. Auf diese Weise erhält man aus Toluol:



Aus Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  erhält man:



Aus Benzalchlorid  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  erhält man:



u. s. f.

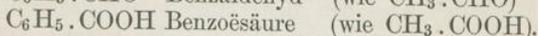
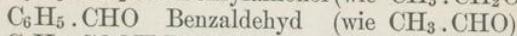
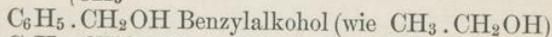
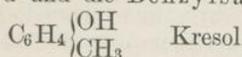
Aehnlich wie das Chlor wirken Brom und Jod auf Toluol ein, die vielen Brom- und Jodderivate des Toluols gleichen den Chlorderivaten und können daher übergangen werden.

Doch die Nitroderivate des Toluols müssen wir etwas näher anführen. Es sind nach der Theorie drei Mononitroderivate möglich, in welchen die Nitrogruppe im Benzolkern sich befindet. Alle drei sind dargestellt worden, und zwar erhält man zwei von ihnen, die Ortho- und die Paraverbindung, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol. Das Orthonitrotoluol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_3$  (1.2) ist flüssig, siedet bei  $223^\circ$  und wird durch Kochen mit Chromsäurelösung vollständig zerstört, durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Orthonitrobenzoesäure oxydirt. Das Paranitrotoluol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_3$  (1.4), ist fest, schmilzt bei  $54^\circ$ , siedet bei  $236^\circ$  und wird zu Paranitrobenzoesäure oxydirt. Das Metanitrotoluol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_3$  (1.3), wird auf indirectem Wege dargestellt (Nitroamidotoluol wird in Diazonitrotoluol und dieses durch Kochen mit Alkohol in Nitrotoluol übergeführt). Es schmilzt bei  $16^\circ$ , siedet bei  $231^\circ$  und liefert bei der Oxydation die Metanitrobenzoesäure.

Das vierte Nitroderivat des Toluols, bei welchem die Nitrogruppe in der Seitenkette sich befindet,  $C_6H_5 \cdot CH_2NO_2$ , ist noch nicht dargestellt worden.

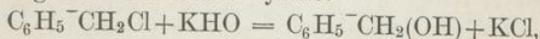
Alle vier Monohydroxylderivate des Toluols sind dargestellt worden, diejenigen, welche das OH im Benzolkern

enthalten, werden Kresole genannt, während das vierte, welches das OH in der Seitenkette CH<sub>3</sub> besitzt, Benzylalkohol heisst. Der Benzylalkohol ist ein wahrer, primärer Alkohol, er liefert bei seiner Oxydation den Benzylaldehyd und die Benzylsäure oder Benzoëssäure:



Die Kresole sind Phenole. Zwei von ihnen, das Ortho- und das Parakresol, kommen neben Phenol im Steinkohlentheer vor. Alle drei verhalten sich in allen ihren Eigenschaften wie das Phenol. Das Orthokresol schmilzt bei 31° und siedet bei 188°, das Metakresol ist flüssig und siedet bei 201°, das Parakresol schmilzt bei 36° und siedet bei 199°. Lässt man oxydirende Substanzen auf sie (oder vielmehr auf ihre Methyl- oder Essigsäureäther) einwirken, so wird das CH<sub>3</sub> in Carboxyl verwandelt, während das Hydroxyl unverändert bleibt. Man erhält so Körper von der Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH.CO<sub>2</sub>H. Diese Körper verhalten sich zu den Phenolen wie die Glycolsäuren zu den Alkoholen, sie sind zu gleicher Zeit Phenole und Säuren. Man bezeichnet sie gemeinschaftlich mit dem Namen Oxybenzoëssäuren.

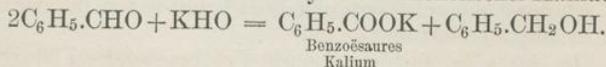
Benzylalkohol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>(OH) oder C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O. Der Benzylalkohol entsteht aus dem Benzylchlorid (welches durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol dargestellt wird) durch Digeriren mit Kaliumhydrat:



ferner durch Reduction des Benzaldehyds:



oder durch Kochen des Benzaldehyds mit alkoholischer Kalilauge:

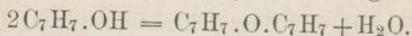


Benzoëssaures  
Kalium

Alle diese Entstehungsweisen zeigen aufs Deutlichste die Constitution des Benzylalkohols. Aus Chlortoluol kann durch Digeriren mit Kalilauge kein Kresol erhalten werden, weil das im Benzolkern befindliche Chlor nicht leicht des Austausches fähig ist, dagegen verhält sich das Benzylchlorid in dieser Beziehung wie ein

Chlorid der Fettkörper. Dann ist der Uebergang des Benzaldehyds in den entsprechenden Alkohol durch Reduction ganz analog der Seite 88 erwähnten Reducirbarkeit aller Aldehyde in ihre Alkohole.

Der Benzylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 207° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird er zu Benzaldehyd (Bittermandelöl) oxydirt, durch Borsäureanhydrid in Benzyläther übergeführt:



Behandelt man den Benzylalkohol mit gasförmiger Salzsäure, so wird er in Benzylchlorid,  $C_6H_5.CH_2Cl$ , verwandelt.

Von zusammengesetzten Aethern des Benzylalkohols sind erwähnenswerth der

Essigsäure-Benzyläther,  $C_7H_7.O.C_2H_3O$  (Sdp. 210°)

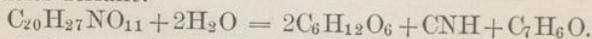
Benzoësäure-Benzyläther,  $C_7H_7.O.C_7H_5O$  und

Zimmtsäure-Benzyläther,  $C_7H_7.O.C_9H_7O$  (s. später).

Als Benzoësäure- und Zimmtsäureäther kommt der Benzylalkohol im Perubalsam und Tolubalsam vor.

Wir haben ausser den drei Kresolen  $C_6H_4.OH.CH_3$  und dem Benzylalkohol  $C_6H_5CH_2OH$  noch einen fünften Körper von der Formel  $C_7H_8O$  kennen gelernt, das Anisol,  $C_6H_5.O^-CH_3$ , den Methyläther des Phenols (s. S. 210).

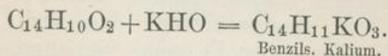
Benzaldehyd, **Bittermandelöl**,  $C_6H_5^-CHO$  oder  $C_7H_6O$ . Das Bittermandelöl kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor, entsteht aber durch eine eigenthümliche Gährung des in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalins, eines Glucosids, welches durch Wasser in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl zerfällt:



Das Bittermandelöl wird erhalten durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, wobei es neben der Blausäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt und sich als schweres Oel aus dem Destillate abscheidet. Es entsteht ausserdem bei der Zersetzung des Benzalchlorids durch Schwefelsäure und beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Bleinitrat und Wasser.

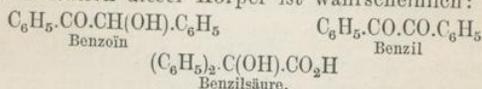
Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht, brennend schmeckt, bei 180° siedet und in Wasser ziemlich löslich ist. Es ist nicht giftig, während das rohe Bittermandelöl wegen seines Gehaltes an Blausäure giftig wirkt. Das Bittermandelöl zeigt alle für

Aldehyde charakteristischen Eigenschaften: es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisierenden Verbindungen, geht durch oxydirende Mittel in Benzoësäure über, durch Schwefelwasserstoff in geschwefelten Benzaldehyd,  $C_7H_6S$  etc. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Benzalchlorid,  $C_6H_5^-CHCl_2$ , verwandelt, d. h. sein Sauerstoff wird durch  $2Cl$  ersetzt. Durch rauchende Salpetersäure wird das Bittermandelöl nitriert zu Nitrobenzaldehyd,  $C_6H_4(NO_2)^-CHO$ . Lässt man es mit Cyankalium vermischet einige Zeit stehen, so verwandelt es sich in einen polymeren Körper, in Benzoin,  $C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O$ , welches in farblosen und geruchlosen Prismen krystallisiert, in Wasser unlöslich ist und durch Chlor, das ihm zwei H entzieht, in Benzil,  $C_{14}H_{10}O_2$  übergeführt wird. Das Benzil geht durch Wasserstoff wieder in Benzoin über, durch alkoholische Kalilösung in Benzilsäure,  $C_{14}H_{12}O_3$ .



Benzils. Kalium.

Die Constitution dieser Körper ist wahrscheinlich:



Durch Reduction mit Natriumamalgame oder mit Zink und Salzsäure geht das Bittermandelöl in sein Pinakon (S. 116) Hydrobenzoïn  $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  über, welches bei  $134^\circ$  schmelzende Tafeln bildet und durch Oxydation zunächst in Benzoin und Benzil, schliesslich in Benzoësäure übergeführt wird. Wie alle Pinakone spaltet das Hydrobenzoïn leicht Wasser ab und geht in das Pinakolin  $C_{14}H_{12}O$  (bei  $131^\circ$  schmelzend) über. Andererseits kann das Benzoin durch Zink und Salzsäure ebenfalls zu einer Verbindung  $C_{14}H_{12}O$ , Desoxybenzoïn (Phenylbenzylketon),  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Schmp.  $55^\circ$ ) reducirt werden.

Neben dem Hydrobenzoïn entsteht jedoch bei der Reduction des Bittermandelöls eine isomere Verbindung  $C_{14}H_{14}O_3$ , Isohydrobenzoïn, welche ebenfalls leicht Wasser abspaltet und in  $C_{14}H_{12}O$  (bei  $102^\circ$  schmelzend) übergeht.

Durch die Einwirkung von Ammoniak wird das Bittermandelöl in Hydrobenzamid  $C_{21}H_{18}N_2$  (bei  $110^\circ$  schmelzende Octaëder) übergeführt, welches beim Kochen mit Alkalien in das isomere stark basische Amarin (bei  $100^\circ$  schmelzende Prismen) und bei der Destillation in Lophin  $C_{21}H_{16}N_2$  (bei  $270^\circ$  schmelzende Nadeln) übergeht.

Das Bittermandelöl vereinigt sich ferner mit Blausäure zu dem Nitril der Phenylglycolsäure  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ , welches durch

Ammoniak leicht in das Nitril der Phenylamidoessigsäure  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$  übergeht. Beide Nitrile können durch Salzsäure leicht in Phenylglycolsäure  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , bez. Phenylamidoessigsäure  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  übergeführt werden.

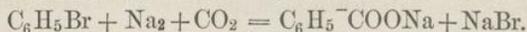
Durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl entsteht durch Aneinanderlagerung zweier von Sauerstoff befreiter Moleküle das Stilben,  $C_{14}H_{12} = C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ , also ein Aethylen, in welchem zwei H durch zwei Benzolreste vertreten sind (Diphenyläthylen). Dasselbe erhält man auch durch trockene Destillation des Benzylsulfids  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S$ . Es krystallisiert in farblosen, dünnen Blättchen, die bei  $120^\circ$  schmelzen.

**Benzoësäure**, *Acidum benzoicum*,  $C_6H_5^-COOH$ . Die Benzoësäure ist die erste aromatische Carbonsäure, welcher wir begegnen. Wir haben zwar schon gesehen, dass die Phenole durch Eintritt der Nitrogruppe säureartigen Charakter annehmen. Doch werden wir unter den aromatischen Körpern einer grossen Anzahl wahrer Carbonsäuren begegnen und wollen hier vorausschicken, dass sich diese in jeder Weise wie die Säuren der Fettreihe verhalten.

Der Wasserstoff des Carboxyls ist leicht vertretbar durch Metalle; es ist also auch eine aromatische Säure, welche ein Carboxyl als Seitenkette enthält, einbasisch; eine Säure, welche zwei Carboxyle enthält, zweibasisch etc.

Die aromatischen Carbonsäuren können das Hydroxyl des Carboxyls austauschen gegen Chlor, Brom, Jod (Säurechloride etc.), gegen  $NH_2$  (Amide), gegen einen Säurerest (Anhydride), sie können durch trockene Destillation mit einem ameisensauren Salz in ihren Aldehyd, mit dem Salz einer anderen organischen Säure in ein Keton übergeführt werden. Als aromatische Säuren hingegen gestatten sie leicht die Einführung von Chlor, Brom, Jod, der Sulfongruppe, der Nitrogruppe und der Amidogruppe in den Benzolkern und liefern daher eine grosse Zahl von Derivaten, von denen immer mehrere isomere existieren müssen.

Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen vor. Sie entsteht durch Oxydation des Toluols und des Bittermandelöls, ferner aus Brombenzol durch das gleichzeitige Einwirkenlassen von Natrium und Kohlensäure:

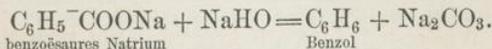
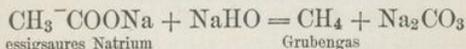


Sie wird gewöhnlich entweder durch Erhitzen des Benzoëharzes dargestellt, wobei sie sublimiert, (Darstellungsweise der offi-

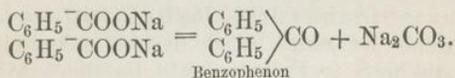
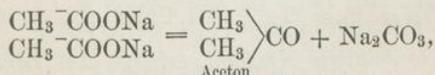
einellen Benzoësäure) oder durch Zersetzung der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure (s. später), welche beim Kochen mit Säuren in Glycocoll und Benzoësäure zerfällt, oder endlich durch Erhitzen von Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  mit Wasser.

Die Benzoësäure stellt farblose, dünne, glänzende Blättchen dar, von schwach aromatischem Geruch und saurem Geschmack, schmilzt bei  $120^\circ$ , siedet bei  $249^\circ$ , sublimirt jedoch schon unterhalb  $100^\circ$ . Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr löslich in Alkohol und Aether.

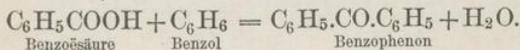
Sie ist eine einbasische Säure, bildet mit Basen meist in Wasser leicht lösliche Salze. Wird ein benzoësaures Salz mit überschüssigem Alkali der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht Benzol und ein kohlen-saures Salz. Diese Reaction ist analog der Bildung von Grubengas aus Essigsäure:



Wird hingegen ein benzoësaures Salz für sich der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht ein Keton, das Benzophenon; wie aus einem essigsäuren Salz Aceton entsteht:



Die aromatischen Ketone entstehen auch, wenn man eine Säure und einen Kohlenwasserstoff, die beide der aromatischen Reihe angehören, mit Phosphorsäureanhydrid, welches Wasser entziehend wirkt, erhitzt:



Das Benzophenon,  $C_{13}H_{10}O$ , ist ein in Prismen krystallisirender, bei  $49^\circ$  schmelzender und bei  $295^\circ$  siedender Körper, der durch rauchende Salpetersäure in Dinitrobenzophenon, durch nasirenden Wasserstoff in Benzhydrol,  $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \rangle CH(OH)$  verwandelt wird (wie Aceton durch Wasserstoff in Isopropylalkohol übergeht).

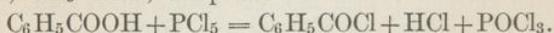
Das Benzhydrol ist also ein secundärer Alkohol, der zweimal den Benzolrest (wie Isopropylalkohol zweimal Methyl) neben der Gruppe CH(OH) enthält.

Durch trockene Destillation eines Gemenges von benzoësaurem Salz mit einem Salz einer anderen organischen Säure erhält man gemischte Ketone, z. B. aus essigsäurem und benzoësaurem Salz Methylphenylketon oder Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{CO}$  etc.

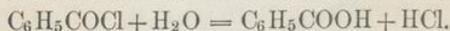
Durch Natriumamalgam geht es gleichfalls in den secundären Alkohol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , über.

Behandelt man Benzoësäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man:

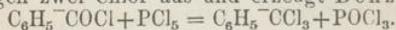
Benzoylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ , welches dem Acetylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ , entspricht:



Es ist eine farblose, heftig riechende, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei  $199^\circ$  siedet. Mit Wasser zersetzt es sich allmählich zu Benzoësäure und Salzsäure:



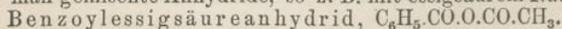
Das Benzoylchlorid tauscht sein Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen leicht aus, so mit Kaliumjodid gegen Jod und erzeugt Benzoyljodid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COJ}$ ; mit Kaliumcyanid gegen Cyan und erzeugt Benzoylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCN}$ ; mit Phosphorpentachlorid bei hoher Temperatur (bei  $200^\circ$ ) tauscht es dagegen seinen Sauerstoff gegen zwei Chlor aus und erzeugt Benzotrichlorid.



Mit benzoësaurem Natrium erzeugt das Benzoylchlorid

Benzoësäureanhydrid,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ , welches farblose, prismatische Krystalle bildet, bei  $42^\circ$  schmilzt, bei  $350^\circ$  siedet und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist.

Vermischt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natrium mit dem Natriumsalz einer anderen organischen Säure, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B. mit essigsäurem Natrium:

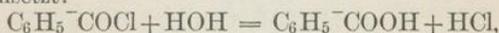


Endlich liefert das Benzoylchlorid mit Ammoniak das Benzamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$ , welches in Blättchen krystallisiert, bei  $125^\circ$  schmilzt, bei  $288^\circ$  siedet und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es besitzt schwach basische Eigenschaften.

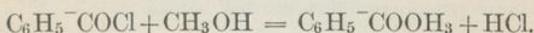
Die Benzoësäure tauscht ferner den Wasserstoff des Carboxyls gegen Alkoholradicale aus und bildet so zusammengesetzte Aether, z. B. Benzoësäure-Methyläther  $C_6H_5 \cdot COOCH_3$ , Benzoësäure-Aethyläther  $C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$  etc.

Diese Aether werden dargestellt, indem man Benzoësäure in dem betreffenden Alkohol löst und gasförmige Chlorwasserstoffsäure durch die Lösung leitet.

Man könnte diese Aether auch darstellen durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf einen Alkohol. Wie sich nämlich Benzoylchlorid mit Wasser zu Benzoësäure und Salzsäure umsetzt:



so setzt es sich mit einem Alkohol zu einem zusammengesetzten Aether und Salzsäure um:

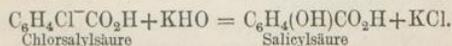


Auf diese Weise ist das Benzoësäure-Phenol erhalten worden,  $C_6H_5COOC_6H_5$ , eine in farblosen, bei  $66^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirende Substanz, die unzersetzt flüchtig ist.

Alle Derivate der Benzoësäure, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben, sind durch Substitutionen im Carboxyl entstanden. Wir wollen nun die im Benzolkern selbst stattfindenden Substitutionen erwähnen.

Monochlorbenzoësäuren,  $C_6H_4Cl \cdot COOH$ . Es giebt drei Verbindungen dieser Zusammensetzung, die auch verschiedene Namen tragen:

1) Chlorsalicylsäure, Orthochlorbenzoësäure, wird aus dem salicylsauren Natrium mittelst Phosphorchlorid dargestellt (s. später). Sie bildet bei  $137^\circ$  schmelzende farblose Krystalle, die durch nasgirenden Wasserstoff in Benzoësäure, durch schmelzendes Kaliumhydrat in Salicylsäure übergeführt werden können:



2) Metachlorbenzoësäure wird direct aus Benzoësäure durch die Einwirkung von Chlor erhalten. Sie bildet farblose, bei  $152^\circ$  schmelzende Nadeln.

3) Chlordracylsäure, Parachlorbenzoësäure, wird durch Oxydation des Monochlortoluols (1.4) erhalten. Sie bildet farblose, bei  $237^\circ$  schmelzende Schuppen.

In gleicher Weise sind die drei Brombenzoësäuren, die drei Jodbenzoësäuren und die drei Nitrobenzoësäuren bekannt.

Nitrobenzoësauren,  $C_6H_4(NO_2)CO_2H$ . Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzoësaure entsteht hauptsächlich die Metanitrobenzoësaure, die anderen beiden in untergeordneter Menge. Die Metaverbindung bildet bei  $141^\circ$  schmelzende Nadeln, die Orthoverbindung auch durch Oxydation des Orthonitrotoluols zu erhalten, bildet bei  $147^\circ$  schmelzende Prismen, und die Paraverbindung, auch durch Oxydation des Nitrotoluols zu erhalten, stellt bei  $238^\circ$  schmelzende Blättchen dar.

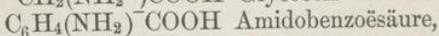
Durch Reduction werden sie in Amidobenzoësauren verwandelt und liefern unter geeigneten Bedingungen die Oxazo-, Azo- und Hydrazoverbindungen.

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, gehen die Nitrobenzoësauren über in Oxazobenzoësauren:  $C_6H_4(CO_2H).N_2O.C_6H_4(CO_2H)$ .

Natriumamalgam verwandelt die Nitrobenzoësauren in Azobenzoësauren,  $C_6H_4(CO_2H).N_2.C_6H_4(CO_2H)$ , welche durch weitere Reduktionsmittel in Hydrazobenzoësauren,  $C_6H_4(CO_2H).NH.NH.C_6H_4(CO_2H)$ , übergehen, die durch Silberoxyd wieder in die Azoverbindungen übergeführt werden können.

Ferner sind vier Dinitrobenzoësauren bekannt, und endlich eine Trinitrobenzoësaure,  $C_6H_2(NO_2)_3CO_2H$ .

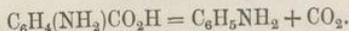
Amidobenzoësauren,  $C_6H_4(NH_2)CO_2H$ . Entsprechend den Nitrobenzoësauren sind die Amidobenzoësauren. Alle drei Monamidobenzoësauren sind bekannt. Sie haben sowohl basischen Charakter, weil sie sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigen, als auch sauren, weil der Carboxylwasserstoff in ihnen leicht durch Metalle ausgetauscht werden kann. Man könnte diese Verbindung vergleichen mit dem Glycocoll (S. 102).



nur zeigen sie die für die aromatischen Verbindungen charakteristischen Unterschiede.

Die drei Amidobenzoësauren haben ebenfalls verschiedene Namen:

Orthoamidobenzoësaure, Anthranilsäure, entsteht auch durch Erhitzen von Indigblau mit Kaliumhydrat und Braunstein, krystallisirt in glänzenden gelblichen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schmilzt bei  $144^\circ$  und sublimirt unzersetzt. Rasch erhitzt, zerfällt sie zu Anilin und Kohlensäure:



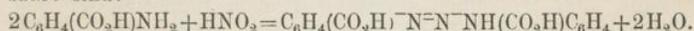
Metamidobenzoësaure, wird aus der entsprechenden Nitrobenzoësaure mittelst Ammoniumsulfhydrat dargestellt und

bildet farblose Prismen, welche bei 173° schmelzen, unzersetzt sublimiren, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Paramidobenzoësäure, Amidodracylsäure, aus der Nitrodracylsäure durch Ammoniumsulfhydrat dargestellt, bildet farblose Rhomboëder, die bei 186° schmelzen.

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure werden die Amidobenzoësäuren in Diazoverbindungen übergeführt.

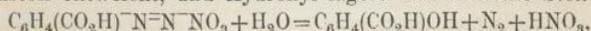
Leitet man salpetrige Säure in eine weingeistige Lösung von Amidobenzoësäure, so scheiden sich kleine orangefarbige Krystalle aus, welche die Amidobenzoësäure-Verbindung der Diazobenzoësäure sind:



Leitet man aber die salpetrige Säure durch eine wässrige Lösung von salpetersaurer Amidobenzoësäure, so erhält man salpetersaure Diazobenzoësäure:



In der salpetersauren Diazobenzoësäure kann der Salpetersäurerest  $NO_2$  gegen  $Cl$ ,  $HSO_4$  etc. ausgetauscht werden, wodurch das Chlorid, das Sulfat etc. der Diazobenzoësäure entsteht. Durch kochendes Wasser werden die Diazobenzoësäure-Verbindungen in gleicher Weise zersetzt wie die Diazobenzole, das Doppelatom Stickstoff entweicht, und Hydroxyl lagert sich an seine Stelle:

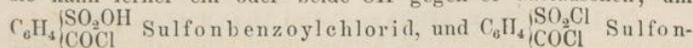


man erhält also Oxybenzoësäure.

Von den höher amidirten Benzoësäuren ist nur noch die Diamidobenzoësäure,  $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$ , zu erwähnen, welche durch Reduction der Dinitrobenzoësäure,  $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$ , erhalten wird, wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit schwer krystallisirt, durch das Vorwalten der Amidgruppen keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, d. h. sich nicht mehr mit Basen vereinigt, dagegen mit zwei Aequivalenten Säure salzartige Verbindungen liefert.

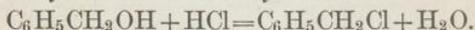
Wie das Benzol  $C_6H_6$  ein H gegen die Gruppe  $SO_3H$  auszutauschen im Stande ist, um Benzolsulfonsäure zu bilden, so kann ein H im Benzolkern der Benzoësäure,  $C_6H_5CO_2H$ , durch  $SO_3H$  ersetzt werden, um Benzoësulfonsäure oder Sulfonylbenzoësäure zu liefern.

Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid geben Sulfonylbenzoësäure,  $C_6H_4(SO_3H)CO_2H$ , eine zerfliessliche, leicht zersetzbare Verbindung, welche zweibasisch ist und zwei Reihen von Salzen bildet, von denen das schön krystallisirende saure Bariumsalz erwähnenswerth ist. Die Sulfonylbenzoësäure kann nitriert werden, sie kann ferner ein oder beide OH gegen Cl austauschen, um



benzoylbichlorid zu liefern, welche ihrerseits mit Ammoniak das Cl gegen  $\text{NH}_2$  wiederum austauschen:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{CONH}_2 \end{cases}$  Sulfonbenzaminsäure und  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \text{CONH}_2 \end{cases}$  Sulfonbenzamid.

Wir haben die Benzoësäure und den Benzaldehyd, das Bittermandelöl, als Derivate des Benzylalkohols kennen gelernt, wir haben ferner den Benzylalkohol als wahren Alkohol erkannt, der in seinen charakteristischen Eigenschaften den Alkoholen der Fettkörper gleicht, und wollen nun einige seiner Derivate näher betrachten. Zunächst erhalten wir, wie oben S. 230 bereits erwähnt, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in den Benzylalkohol das Benzylchlorid, wie aus Aethylalkohol das Aethylchlorid:



Das Benzylchlorid tauscht, weil es sich wie ein Chlorid der Fettkörper verhält, sein Chlor leicht aus.

Durch Kochen des Benzylchlorids mit Kalilauge wird der Benzylalkohol regenerirt:

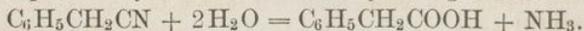


Durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak wird das Benzylchlorid in die salzsauren Verbindungen von Benzylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , Dibenzylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$  und Tribenzylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$ , übergeführt.

Das Benzylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , ist eine mit Wasser mischbare, bei  $183^\circ$  siedende Flüssigkeit von stark basischem Charakter; das Dibenzylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; das Tribenzylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$ , ist ein bei  $91^\circ$  schmelzender, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper.

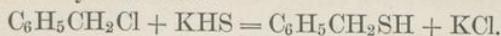
Mit Phosphorwasserstoff giebt das Benzylchlorid die entsprechenden Phosphine, Benzylphosphin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PH}_2$ , Dibenzylphosphin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{PH}$  und Tribenzylphosphin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{P}$ .

Mit Cyankalium liefert das Benzylchlorid das Benzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ , welches durch Kochen mit Kali eine der Benzoësäure homologe Säure liefert:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ , die Alphetoluylsäure oder Phenyllessigsäure:



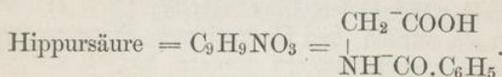
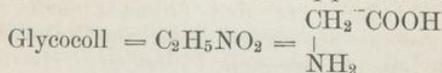
Durch Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumsulfhydrat

ist die dem Benzylalkohol entsprechende Schwefelverbindung, das Mercaptan der Benzylreihe, dargestellt worden, welches Benzylsulphydrat heisst:

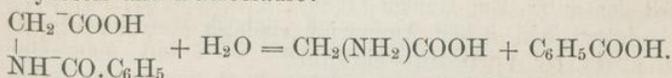


Es ist ein farbloses, widrig riechendes Oel, welches in seinen Eigenschaften dem Aethylmercaptan gleicht. Auch das Benzylsulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$ , und das Benzylbisulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$  sind dargestellt worden.

Von der Benzoësäure leitet sich noch ein Körper ab, der im thierischen Organismus gebildet wird und Benzoylglycocoll ist. Man nennt ihn Hippursäure,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ :



Die **Hippursäure** kommt als Natrium- und Calciumsalz im Harn der Grasfresser vor und dankt ihren Ursprung dort jedenfalls der Benzoësäure oder einer im Organismus in Benzoësäure sich verwandelnden Substanz, denn nach dem Genuss von Benzoësäure ist stets im Harn Hippursäure vorhanden, und zwar wird die ganze Menge der genossenen Benzoësäure in Form von Hippursäure durch den Harn wieder ausgeschieden. Sie krystallisirt in dicken Nadeln, schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ist schwer löslich in Wasser, bildet aber lösliche Salze. Sie ist einbasisch. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycocoll und Benzoësäure:



Sie kann auch künstlich dargestellt werden aus Benzoylchlorid und Glycocoll-Silber:



Durch salpetrige Säure wird das zweiwerthige Imid NH durch O ersetzt, man erhält alsdann die

Benzoylglycolsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ | \\ \text{O-CO-C}_6\text{H}_5 \end{array}$  oder  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , also Glycol-  
säure, in welcher der alkoholische Wasserstoff durch Benzoyl ver-  
treten ist. Der Hippursäureäther,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{NH-CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , und aus die-  
sem das Hippuramid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CONH}_2 \\ | \\ \text{NH-CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , sind ebenfalls leicht dar-  
stellbar.

Wir übergehen sehr viele Derivate des Benzyls, weil ihre Entstehungsweisen ganz analog sind denen der Aethyl-derivate.

Dihydroxylderivate des Toluols sind nach der Theorie neun möglich, sechs von der Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$  und drei von der Constitution  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})$ . Die sechs ersteren würden den Dihydroxyderivaten des Benzols entsprechen, sie würden dem Hydrochinon, Brenzcatechin etc. ähnlich sein, die drei letzteren dagegen würden sowohl phenolartigen als alkoholischen Charakter zeigen.

Von allen diesen sind nur wenige Verbindungen bekannt. Zu den sechs ersteren gehört das Orcin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OH})\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ , welches das Zersetzungsproduct mancher Farbflechtenstoffe (Rocelle- und Lecanorarten) ist.

Es ist eine in Prismen krystallisirende Substanz, die bei  $86^\circ$  schmilzt und bei  $290^\circ$  siedet, wird durch Eisenchlorid schwarz-violett gefärbt und färbt sich an der Luft durch theilweise Oxydation röthlich. Wenn es mit Ammoniak übergossen an der Luft stehen bleibt, so bildet sich ein rother Farbstoff Orcein, eine schwache Säure, die in Alkalien mit Purpurfarbe löslich ist, durch Säuren aber wieder als rothes Pulver gefällt wird. Das Orcein bildet den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Orseille bekannten Farbstoffe.

Lässt man neben Ammoniak zugleich Natriumcarbonat auf Orcin bei Luftzutritt einwirken, so erhält man eine blauviolette Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren ein rothes Pulver gefällt wird. Es ist das der Lakmus.

Ein Methyläther des dem Brenzcatechin entsprechenden Dihydroxyderivates des Toluols ist das Kreosol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{OCH}_3$  oder  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ , welches neben dem Monomethyläther des Brenzcatechins selbst, dem Guajacol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{OCH}_3$ , in den Destillationsproducten des Buchenholzes, dem Buchen-

holztheer, vorkommt. Beide sind Oele, die mit den meisten Metalllösungen Niederschläge erzeugen.

Mit chloresurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure liefern sie dem Chloranil homologe Verbindungen  $C_7H_2Cl_4O_2$  und  $C_8H_4Cl_4O_2$ .

Unter dem Namen Kreosot kommen zwei Producte in den Handel, die wesentlich von einander verschieden sind:

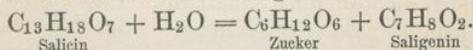
1) Steinkohlentheerkreosot, überwiegend aus Phenol bestehend, neben geringen Mengen von Kreosol und Guajacol, Brenzcatechin und Phlorol. Das sog. krystallisirte Kreosot ist nichts anderes als Phenol.

2) Buchenholztheerkreosot, vornehmlich aus Kreosol und Guajacol bestehend.

Gechlortes Chinon und Hydrochinon des Toluols können in derselben Weise dargestellt werden wie die gechlorten Chinone des Benzols. So sind das Trichlortoluchinon  $C_6Cl_3.CH_3.O_2$  und Trichlortolhydrochinon,  $C_6Cl_3(CH_3)(OH)_2$  nebst ihren Derivaten erhalten worden.

Von der oben erwähnten zweiten Gattung von Dihydroxyderivaten des Toluols, welche zum Theil Phenole und zum Theil eigentliche Alkohole sind, sind alle drei bekannt, der Orthooxybenzylalkohol oder Salicylalkohol, der Metaoxybenzylalkohol und der Paraoxybenzylalkohol. Von allen dreien, welche die Zusammensetzung  $C_6H_4.OH.CH_2OH$  besitzen, sind auch die Aldehyde ( $C_6H_4.OH.CHO$ ) und die Säuren ( $C_6H_4.OH.CO_2H$ ) bekannt.

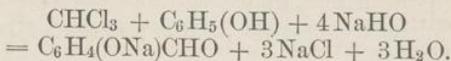
Der Salicylalkohol oder das Saligenin,  $C_7H_8O_2$ , Orthooxybenzylalkohol, wird aus dem Salicin, einem in der Weidenrinde vorkommenden Glycosid, beim Behandeln desselben mit einem Ferment dargestellt:



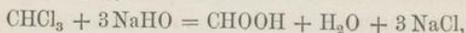
Das Saligenin krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, die bei  $82^\circ$  schmelzen, ist schwer löslich in Wasser, wird durch Eisenchlorid blau gefärbt und geht durch Oxydation in Salicylaldehyd und Salicylsäure über. Durch verdünnte Säuren wird es in ein Harz Saliretin,  $C_{14}H_{14}O_3$ , verwandelt.

Salicylaldehyd oder Salicylige Säure,  $C_7H_6O_2$ , kommt in der *Spiraea ulmaria* vor, entsteht aus dem Salicin

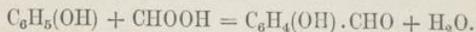
durch Oxydationsmittel und neben Paroxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung:



Durch die Einwirkung von Natriumhydrat auf Chloroform entsteht Ameisensäure:



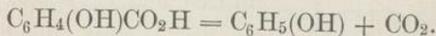
welche in statu nascendi sich unter Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$  mit Phenol vereinigt:



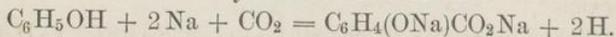
Es entspricht diese Reaction vollständig der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium (s. bei Salicylsäure), nur dass dort die Säure, hier der Aldehyd gebildet wird.

Es ist eine nach Bittermandelöl riechende, bei  $196^\circ$  siedende, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche schwach saure Eigenschaften besitzt, doch als Aldehyd sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet, Eisenchlorid violettroth färbt und durch Chlor, Brom und Salpetersäure in Substitutionsproducte verwandelt wird. Die salicylige Säure ist der Benzoësäure isomer.

Salicylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ , bildet als Methyläther den Hauptbestandtheil des Wintergreenöls (Oel aus *Gaultheria procumbens*). Sie entsteht durch Schmelzen von Salicin oder Cumarin mit Kaliumhydrat und bildet eine in Prismen krystallisirende, bei  $156^\circ$  schmelzende Substanz, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich ist. Sie ist eigentlich eine einbasische Säure, vereinigt sich aber, da sie zugleich ein Phenol ist, mit zwei Aequivalenten einer starken Base (Alkali und Erdalkali). Ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit Kalk destillirt zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure:

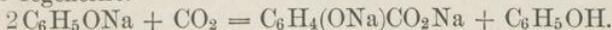


Die Salicylsäure kann auch synthetisch dargestellt werden: Trägt man in heisses Phenol Natrium in kleinen Stücken ein, während man zu gleicher Zeit Kohlensäure hindurch leitet, so entsteht salicylsaures Natrium:



Ebenso entsteht salicylsaures Natrium, wenn trockenes Phe-

nolnatrium  $C_6H_5ONa$  (welches aus Phenol und Natriumhydrat dargestellt wird), im Kohlensäurestrom auf  $180^\circ$  erhitzt wird. Dabei wird zu gleicher Zeit die Hälfte des Phenols regenerirt:



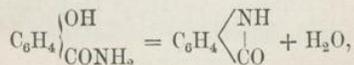
Diese letztere Methode wird zur fabrikmässigen Darstellung der Salicylsäure benutzt. Die Salicylsäure besitzt weder Geruch noch Geschmack, wirkt desinficirend und wird daher in der Medicin als Desinfectionsmittel (statt des Phenols) verwendet.

Mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert sie Substitutionsproducte, ferner ist ihr Anhydrid:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \\ | \\ CO \end{array} \right\}$  dargestellt worden.

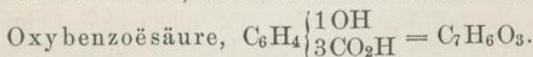
Aus der Nitrosalicylsäure,  $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2H$ , welche aus Salicin mit Salpetersäure erhalten wird, entsteht durch Reduction die Amidosalicylsäure, welche noch schwach saure Eigenschaften besitzt.

Aus dem Gaultheriaöl erhält man durch Einwirkung von Ammoniak Salicylamid,  $C_6H_4(OH)CO(NH_2)$ , welches in bei  $132^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisirt und bei  $290^\circ$  unter Zersetzung siedet.

Dabei entsteht unter Austritt von Wasser Salicylimid:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH \\ | \\ CO \end{array} \right\}$ :



welches eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz ist.



Die Amidobenzoësäure liefert, wie wir oben gesehen haben, (S. 241), mit salpetriger Säure Diazobenzoësäurenitrat, und dieses zerfällt mit Wasser in Oxybenzoësäure. In gleicher Weise entsteht durch Schmelzen von Metasulfonbenzoësäure mit Kaliumhydrat Metoxybenzoësäure.

Die Oxybenzoësäure bildet kleine, farblose, undeutliche Krystalle, die bei  $200^\circ$  schmelzen und in Wasser wenig löslich sind. Sie ist eine einbasische Säure und liefert leicht Substitutionsproducte. Ihre Salze färben nicht Eisenchloridlösung. Durch Reductionsmittel wird sie in ihren Aldehyd,  $C_6H_4OH \cdot CHO$  (1.3), schliesslich in ihren Alkohol  $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_2OH$  übergeführt.

Paroxybenzaldehyd,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} 1\ OH \\ | \\ 4\ CHO \end{array} \right\}$ , entsteht neben Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol und wird

dadurch von diesem getrennt, dass man die angesäuerte Flüssigkeit mit Wasser destillirt, wobei der Salicylaldehyd mit den Wasserdämpfen überdestillirt, während der Paroxybenzaldehyd zurückbleibt und beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. Er bildet bei 115–116° schmelzende Nadeln, ist schwer in Wasser löslich und färbt Eisenchlorid schmutzig violett. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht er in Paroxybenzylalkohol über.

Paroxybenzoësäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} |1OH \\ |4CO_2H \end{matrix} = C_7H_6O_3$ , entsteht in derselben Weise aus Amidodracylsäure, wie die Oxybenzoësäure aus der Amidobenzoësäure. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 200–210°, wie die Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht. Sie krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 210° schmelzen. In ihren sonstigen Reactionen verhält sie sich den ihr isomeren Säuren analog.

Die Methyläther des Paroxybenzylalkohols, Paroxybenzaldehyds und der Paroxybenzoësäure sind schon seit längerer Zeit bekannt und zuerst aus dem Anisöl dargestellt worden. Sie haben daher die Namen Anisalkohol, Anisaldehyd und Anissäure erhalten:  $C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$  Anisalkohol;  $C_6H_4(OCH_3).CHO$  Anisaldehyd;  $C_6H_4(OCH_3).CO_2H$  Anissäure.

Anisalkohol,  $C_6H_4.OCH_3.CH_2OH = C_8H_{10}O_2$ , wird aus dem Anisaldehyd mittelst Natriumamalgam dargestellt und bildet farblose Nadeln, die bei 25° schmelzen und bei 258° sieden.

Anisaldehyd oder Anisylige Säure,  $C_6H_4(OCH_3)CHO = C_8H_8O_2$ , wird aus dem Anisöl und Fenchelöl durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist eine farblose, bei 248° siedende Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, die mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen liefert, und leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, in Anissäure übergeht.

Die Anissäure,  $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$  wird aus dem Anisaldehyd oder direct aus dem Anisöl dargestellt, ist auch künstlich durch Methylierung der Paroxybenzoësäure erzeugt worden, und bildet farblose, bei 185° schmelzende Nadeln.

Von weiteren hydroxyilirten Producten des Toluols sind nur die Carbonsäuren von grösserer Wichtigkeit:

1) Von den sechs theoretisch möglichen Säuren:  $C_6H_3(OH)_2CO_2H$  sind erwähnenswerth: die Oxysalicylsäure, die Paraoxysalicylsäure und die Protocatechusäure.

Die Oxysalicylsäure und die Paraoxysalicylsäure sind aus den entsprechenden Amiden der Salicylsäure und der Oxybenzoësäure dargestellt worden, indem man die Amide in die Diazoverbindungen, und diese in die Hydroxylverbindungen verwandelte. Die Protocatechusäure,  $C_7H_6O_4$ , ist das Zersetzungsproduct vieler Gerbsäuren (Catechin etc.) und krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in farblosen Nadeln, die bei  $199^\circ$  schmelzen und dann in Kohlensäure und Brenzcatechin zerfallen.

Der Dimethyläther der Protocatechusäure  $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$ , die Veratrumsäure, kommt im Sabadillsamen vor und bildet bei  $180^\circ$  schmelzende Nadeln.

Ein der Protocatechusäure nahestehender Körper, der Methyläther des Aldehyds derselben, ist der in der Vanille vorkommende und Vanillin genannte Stoff:  $C_6H_3(OCH_3)(OH)(CHO)$ .

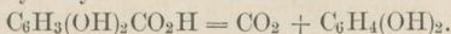
Das Vanillin entsteht durch Oxydation des aus dem Coniferin (s. später) erhaltenen Körpers  $C_{10}H_{12}O_3$  und ist ein in Nadeln krystallisirender, intensiv nach Vanille riechender, bei  $80^\circ$  schmelzender Körper.

Das aus dem Coniferin direct zu erhaltende Spaltungsproduct, welches die Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}O_3$  besitzt, ist wahrscheinlich

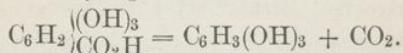
$C_6H_3(OCH_3)(OH)(CH=CHCH_2OH)$  constituirt, und würde alsdann zum Zimmt-

alkohol (s. später) in naher Beziehung stehen. Die Oxysalicylsäure ihrerseits entsteht durch Einwirkung schmelzenden Kaliumhydrats auf einen in der Enzianwurzel (*Gentiana lutea*) vorkommenden Stoff  $C_4H_{10}O_5$ , Gentisin genannt.

Bei der Destillation zerfallen die Oxysalicylsäure in Kohlensäure und Hydrochinon, Protocatechusäure in Kohlensäure und Brenzcatechin, Paraoxysalicylsäure in Kohlensäure und Resorcin:



Ferner 2) als letztes Hydroxylderivat die **Gallussäure**  $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_3 \\ | \\ CO_2H \end{matrix} = C_7H_6O_5$ . Die Gallussäure entsteht aus der Gerbsäure oder Digallussäure, krystallisirt mit einem Mol. Wasser in feinen, glänzenden farblosen Nadeln, die bei  $100^\circ$  das Krystallwasser verlieren und bei  $200^\circ$  schmelzen, besitzt einen schwach säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack, giebt mit Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue Färbung, fällt aber nicht Leimlösung. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Sie ist eigentlich eine einbasische Säure, kann aber alle vier Hydroxylwasserstoffe gegen Metalle austauschen. Durch Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallussäure:



Die Salze der Gallussäure ziehen aus der Luft Sauerstoff an, um sich höher zu oxydiren, aus Silber- und Goldsalzen werden sofort die Metalle durch sie ausgeschieden, und man wendet die Gallussäure deshalb in der Photographie an.

Digallussäure, (Gerbsäure, Tannin)  $C_{14}H_{10}O_9$ , ein Aether der Gallussäure  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$  ist in den Galläpfeln, dem Sumach und vielen anderen Pflanzen enthalten und kann auch aus der Gallussäure, durch Erhitzen derselben mit Phosphoroxychlorid oder mit einer Lösung von Arsensäure dargestellt werden. Gewöhnlich wird sie aus den Galläpfeln durch Ausziehen derselben mit weingeisthaltigem Aether dargestellt. Sie ist eine amorphe Masse von zusammenziehendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blauschwarze Fällung. Aus ihrer Lösung wird sie durch Leimlösung, durch Brechweinstein, namentlich aber durch thierische Haut, welche dadurch in Leder verwandelt wird, gefällt.

Ihr ähnlich sind die Gerbsäuren, welche in der Eichenrinde, in der Chinarinde, im Catechu, in der Farnwurzel, der Tormentillwurzel, im Gelbholz, in den Kaffeebohnen etc. enthalten sind. Dieselben sind jedoch theilweise noch nicht genauer untersucht.

Amidoderivate des Toluols. Wir haben bereits ein Amidoderivat des Toluols kennen gelernt, das Benzylamin,

$C_6H_5.CH_2(NH_2)$ . In diesem befindet sich die Amidogruppe in der Seitenkette. Wenn jedoch die Amidogruppe im Benzolkern selbst Wasserstoff vertritt, so haben wir für das erste Amidoprodukt schon drei Isomere. Sie heissen Toluidine, sind in jeder Beziehung dem Anilin sehr ähnlich und werden nach der gewöhnlichen Methode, durch Reduction der Nitrotoluole, dargestellt.

Aus den beiden flüssigen Nitrotoluolen erhält man zwei bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Toluidine, Orthotoluidin und Metatoluidin, welche beide bei  $198^\circ$  siedend und mit Chlorkalklösung eine violette Färbung erzeugen; aus dem dritten Nitrotoluol, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, erhält man auch ein krystallisirendes Toluidin, das Paratoluidin welches bei  $45^\circ$  schmilzt und ebenfalls bei  $198^\circ$  siedet.

Alle drei Toluidine liefern ebenso zahlreiche Derivate, als das Anilin, welche unter einander isomer sind und sich von den entsprechenden Anilinderivaten durch das Plus von  $CH_2$  unterscheiden. Wir wollen sie hier übergehen.

---

Im Anschluss an das Toluidin sei hier eine Anzahl sehr complicirter Verbindungen beschrieben, welche als Farbstoffe in den Gewerben eine wichtige Rolle spielen und durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Toluidin (hochsiedendes Anilin) mit schwach oxydirenden Mitteln dargestellt werden. Sie haben den Namen Anilinfarbstoffe.

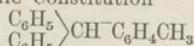
Der einfachste dieser Farbstoffe, aus welchem die anderen zum grossen Theil dargestellt werden, ist das Fuchsin, und wird durch Erhitzen des sog. käuflichen Anilins mit Arsensäure, Quecksilberchlorid, Nitrobenzol etc. gewonnen.

Das Fuchsin ist gewöhnlich entweder das salzsaure, oder schwefelsaure oder essigsäure Salz der in freiem Zustande nicht existirenden Base  $C_{20}H_{19}N_3$  Rosanilin, und hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{19}N_3.HCl$  etc. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln von prächtiger, metallisch glänzender, grüner Farbe, ist wenig löslich in Wasser, leicht mit intensiv rother Farbe löslich in Weingeist. Es färbt Wolle und Seide roth. Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des

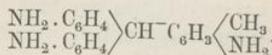
Fuchsin verschwindet die rothe Farbe, und beim Auflösen desselben in heisser concentrirter Salzsäure scheidet sich das dreifach salzsaure Salz  $C_{20}H_{19}N_3 \cdot 3HCl$  in gelbbraunen Nadeln ab, die beim Erhitzen und durch Wasser leicht sich in Fuchsin zurückverwandeln.

Wird die Lösung des Fuchsin, am besten des essigsauren Salzes, mit Ammoniak versetzt, so erhält man einen in reinem Zustande völlig farblosen Niederschlag, welcher, weil er äusserst leicht durch Säuren und schon durch die Kohlensäure der Luft unter Rothfärbung in Fuchsin sich zurückverwandelt, als die freie Base des Fuchsin betrachtet und Rosanilin genannt wurde. Er hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{21}N_3O = C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$ . Durch Wasserstoff in *statu nascente*, z. B. Zink- und Salzsäure, wird das Fuchsin in eine um 2H reichere Verbindung übergeführt, in das nicht gefärbte Salz der ebenfalls farblosen Base  $C_{20}H_{21}N_3$ , welche deshalb den Namen Leukanilin erhalten hat.

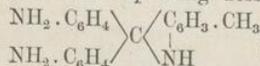
Das Leukanilin  $C_{20}H_{21}N_3$  leitet sich von einem Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  her, dem die Constitution



Diphenyltolylmethan, zukommt und ist das Triamidoderivat desselben:



Das Rosanilinhydrat  $C_{20}H_{21}N_3O$  dagegen ist das Hydroxylderivat des Leukanilins mit der Constitution  $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ , und die Verbindung  $C_{20}H_{19}N_3$  endlich, deren Salze die Fuch sine sind, ist ein eigenthümliches Condensationsproduct des Rosanilins, entstanden durch Wasserabsplaltung desselben:

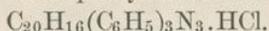


Durch Oxydation gehen die Salze des Leukanilins wieder in Fuch sine über.

Man sieht leicht, dass dem Fuchsin ähnliche Stoffe entstehen müssen, wenn statt des Toluidins höher methyilirte Aniline mit schwach oxydirenden Stoffen erhitzt werden.

Die mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome können leicht durch Kohlenstoffreste ersetzt werden. So erhält man durch Erhitzen von Rosanilin mit Chlor- oder Jodmethyl das Methylviolett, welches auch durch Erhitzen von Dimethylanilin mit salpetersaurem Kupfer und Kochsalz

gewonnen werden kann. Es ist  $C_{20}H_{14}(CH_3)_5.N_3.HCl$  zusammengesetzt. Entsprechend gefärbt und zusammengesetzt ist das Aethylviolett. Dagegen entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Fuchsin auf  $180^\circ$  ein blauer Farbstoff, das Anilinblau, welches triphenylirtes Fuchsin ist:



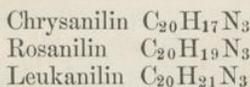
Das Methylviolett ist in trockenem Zustande goldgelb, das Anilinblau ein kupferglänzendes, bläulich braunes Pulver.

Zu erwähnen ist noch das sog. Jodgrün, welches die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}(CH_3)_5N_3.CH_3Cl + H_2O$  besitzt und in Prismen mit prächtigem, cantharidengrünem Metallglanz krystallisirt. Es wird durch Erhitzen von essigsäurem Rosanilin, Chlormethyl und Methylalkohol dargestellt.

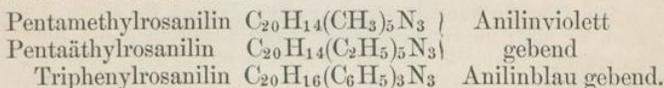
Neben dem Fuchsin entsteht bei der Einwirkung von Arsensäure etc. auf toluidinhaltiges Anilin das Salz einer anderen Base, welche wegen der gelben Farbe ihrer Salze Chrysanilin heisst:  $C_{20}H_{17}N_3$ .

Das Chrysanilin vereinigt sich mit einem und mit zwei Aequivalenten Säure zu Salzen.

Wir haben also:



und aus dem Rosanilin:



Ferner ist ein unter dem Namen Mauve in der Technik bezeichneter violetter Farbstoff zu erwähnen, das salzsaure Salz des Mauveins,  $C_{27}H_{24}N_4$ , welches durch Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. von chromsaurem Kalium, auf toluidinhaltiges Anilin erhalten wird. Seine Constitution ist nicht bekannt.

Wird die Lösung von Anilin in Chlorwasserstoffsäure mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kalium versetzt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der an der Luft sich höher oxydirt und schwarz wird, Anilinschwarz. Die Zusammensetzung desselben ist noch nicht ermittelt.

Zum Rosanilin in naher Beziehung steht die Rosolsäure  $C_{19}H_{14}O_3$  und  $C_{20}H_{16}O_3$ , entweder  $\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \end{matrix} \left\langle C \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix} \right\rangle$  oder  $\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \end{matrix} \left\langle C \begin{matrix} C_6H_3 \cdot CH_3 \\ O \end{matrix} \right\rangle$ . Sie entsteht beim Erwärmen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf  $150^\circ$ , bildet stark glänzende rothe Prismen mit blauem oder grünem Reflex, schmilzt unter Zersetzung oberhalb  $220^\circ$  und wird durch reducirende Stoffe in Leukorosolsäure  $C_{19}H_{16}O_3$  oder  $C_{20}H_{18}O_3$  verwandelt, welche aus Essigsäure in farblosen dicken Prismen krystallisirt.

Die Leukorosolsäure ist das Trihydroxylderivat des Diphenyltolylmethans, die Rosolsäure selbst das Oxydationsproduct desselben.

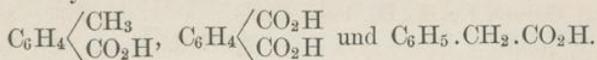
### Xylol.

Von den Benzolderivaten, welche mehr Kohlenwasserstoffreste als ein Methyl enthalten, können wir nur die wichtigsten hervorheben. Sind zwei H des Benzols durch Methyl ausgetauscht, so erhält man je nach der gegenseitigen Stellung der beiden Methylgruppen drei isomere Körper, die Dimethylbenzole:  $C_6H_4(CH_3)_2$  oder  $C_8H_{10}$ . Mit ihnen ist endlich noch das Aethylbenzol  $C_6H_5(C_2H_5)$  oder  $C_8H_{10}$  isomer.

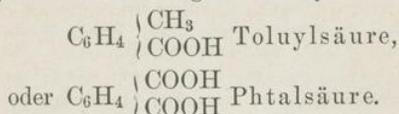
Die Dimethylbenzole sind künstlich dargestellt worden, kommen aber auch im Steinkohlentheer neben Benzol und Toluol vor, sie heißen Xylole. Das Aethylbenzol ist nur künstlich erhalten worden. Die Dimethylbenzole werden aus dem betreffenden Chlor- oder Bromtoluol und Jodmethyl mittelst Natrium, das Aethylbenzol aus Chlorbenzol und Jodäthyl mittelst Natrium dargestellt. Die Xylole siedeln bei etwa  $140^\circ$ , das Aethylbenzol bei  $134^\circ$ , und gleichen in ihren Eigenschaften dem Benzol und Toluol. Es sind Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrosubstitutionsproducte dieser Kohlenwasserstoffe bekannt.

Die Phenole der Xylole und des Aethylbenzols sind zum Theil bekannt. Sie besitzen die für alle Phenole charakteristischen Eigenschaften, unterscheiden sich aber vom eigentlichen Phenol,  $C_6H_5O$ , so wenig, dass sie übergangen werden können. Ebenso braucht ein von einem Dimethylbenzol sich herleitender Alkohol,  $C_6H_4 \begin{matrix} (CH_3) \\ | \\ (CH_2)OH \end{matrix}$ , welcher Tolylalkohol heisst, hier nicht näher beschrieben zu werden.

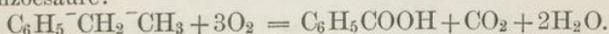
Höheres Interesse gewähren die von den Xylole und dem Aethylbenzol sich herleitenden Säuren:



Behandelt man nämlich ein Dimethylbenzol mit oxydierenden Mitteln, so wird das Methyl in Carboxyl oxydirt, und man erhält je nach der Energie der Oxydation:



Versucht man das Aethylbenzol zu oxydiren, so wird der Kohlenstoff des Aethyls, welcher mit dem Benzolkern verbunden ist, oxydirt, und man erhält neben Kohlensäure Benzoëssäure:



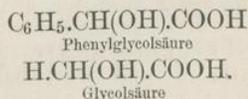
Es ist aber eine den drei Toluylsäuren isomere Säure des Aethylbenzols bekannt, die Phenylessigsäure, oder Alphetoluylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Es giebt demnach drei Toluylsäuren und drei Phtalsäuren, und den Toluylsäuren schliesst sich noch die Alphetoluylsäure an. Die Orthotoluylsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  bildet lange, feine, bei 102° schmelzende Nadeln, die Metatoluylsäure bildet farblose, bei 109° schmelzende Nadeln und die Paratoluylsäure farblose, bei 178° schmelzende Nadeln.

Die Alphetoluylsäure entsteht beim Kochen des Benzylcyanids mit Kalilauge, bildet der Benzoëssäure ähnliche Blätter, schmilzt bei 76.5° und siedet unzersetzt bei 261–262°.

Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure werden die drei Toluylsäuren in die drei entsprechenden Phtalsäuren, die Alphetoluylsäure in Benzoëssäure übergeführt.

An die Alphetoluylsäure oder Phenylessigsäure reiht sich die Phenylglycolsäure oder Mandelsäure an:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , diese steht also zur Phenylessigsäure in demselben Verhältniss, wie die Glycolsäure zur Essigsäure:



Die Mandelsäure wird durch Kochen eines Gemisches von Bittermandelöl und Blausäure mit Salzsäure dargestellt:  $C_6H_5.CHO + CNH + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).COOH + NH_3$ , also in analoger Reaction wie die Milchsäure aus dem Acetaldehyd (s. S. 118). Sie bildet bei  $115^\circ$  schmelzende Tafeln oder Prismen.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht sie zunächst in Phenylglyoxyssäure, dann in Bittermandelöl und Kohlensäure, schliesslich in Benzoëssäure über; durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure wird sie in Alphetolylsäure übergeführt.

Die Phenylglyoxyssäure  $C_6H_5.CO.CO_2H$ , auch durch Zersetzen des Benzoylcyanids zu erhalten, bildet bei  $66^\circ$  schmelzende Krystalle.

Werden die Toluylsäuren mit Oxydationsmitteln behandelt, so wird, wie oben erwähnt, auch das zweite Methyl in Carboxyl verwandelt, es entstehen dann Verbindungen von der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ . Diese Dicarbonsäuren des Benzols heissen Phtalsäuren, sind zweibasisch und sind in den drei möglichen isomeren Gliedern bekannt.

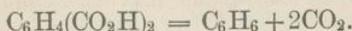
1) Phtalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , ist die Orthoverbindung und wird am besten aus einem Kohlenwasserstoff Naphtalin  $C_{10}H_8$  (den wir später kennen lernen werden) durch Oxydation mittelst Salpetersäure dargestellt. Sie ist eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche zweibasische Säure, welche beim Erhitzen zuerst (bei  $178^\circ$ ) schmilzt und dann in Wasser und Phtalsäureanhydrid,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ , zerfällt. Es sind verschiedene Chlor- und Nitrosubstitutionsproducte von ihr bekannt. Das Phtalsäureanhydrid bildet lange, glänzende Nadeln, schmilzt bei  $127^\circ$  und siedet bei  $277^\circ$ .

2) Isophtalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , ist die Metaverbindung und wird am besten durch Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Xylols dargestellt. Sie ist eine in feinen Nadeln krystallisirende, erst über  $300^\circ$  schmelzende Säure, die auch in heissem Wasser schwierig löslich ist.

3) Terephtalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , ist die Paraverbindung und wird neben der Isophtalsäure bei der

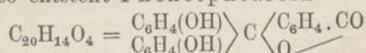
Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Xylols erhalten. Sie bildet ein amorphes Pulver, das erst in hoher Temperatur ohne zu schmelzen sublimirt.

Alle drei Phtalsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Benzol:

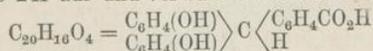


Von den vielen anderen Derivaten der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  wollen wir nur noch die Amidoproducte kurz erwähnen. Das im Steinkohlentheer enthaltene Gemenge von Dimethylbenzolen, die Xylole, sind durch Salpetersäure in die Nitroxylole, und diese durch Reduction in Amidoxylole übergeführt worden. Natürlich bilden diese Amidoxylole ein Gemenge von einander ausserordentlich ähnlichen isomeren Stoffen, deren Trennung schwer gelingt, und welche den gemeinschaftlichen Namen Xylidin tragen. Das Xylidin ist eine dem Anilin sehr ähnliche, bei  $216^\circ$  siedende, ölige Flüssigkeit, welche unter dem Einfluss derselben chemischen Agentien analoge Abkömmlinge wie das Anilin liefert. Das Xylidin besitzt wie das Anilin basische Eigenschaften.

Erhitzt man Phtalsäureanhydrid mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Phenolphtalein



als ein gelblich weisses Pulver, welches in Alkalien mit rother Farbe sich löst. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub nimmt es 2H auf und verwandelt sich in Phenolphtalin:

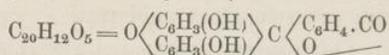


eine in kleinen Nadeln krystallisirende, leicht wieder zu Phtalein oxydirbare Verbindung. Dieselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe, und Wasser scheidet aus dieser Lösung das Phenolphtalidin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , als gelblich grünen amorphes Niederschlag aus. Durch Behandlung mit oxydierenden Substanzen geht das Phtalidin in Phenolphtalidein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$  über, welches mit dem Phtalein isomer ist.

Das Phenolphtalein wird wegen der Intensität, mit welcher es durch die geringsten Spuren freien Alkalis selbst in den verdünntesten Lösungen roth gefärbt wird, als Indicator bei der Titrirung von Säuren benutzt.

Wie das Phenol selbst verhalten sich die verschiedenen Hydroxyderivate des Benzols, so das Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, das Orcin, das Pyrogallol etc.

Von grösserer Wichtigkeit sind folgende Verbindungen:  
Resorcinphtaleinanhydrid, Fluorescein,



durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf 200° dargestellt, ist ein gelbrothes Pulver, das in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit rother Farbe sich leicht löst und in verdünnter Lösung schöne gelbgrüne Fluorescenz besitzt. Durch Brom wird es in Tetrabromfluorescein, Eosin  $C_{20}H_8Br_4O_5$  verwandelt, welches in fleischfarbenen Krystallen aus Weingeist krystallisirt, eine ziemlich starke zweibasische Säure ist und schön krystallisirende Salze liefert. Seine alkoholische Lösung erlangt durch den geringsten Zusatz eines Alkalis eine schöne gelbgrüne Fluorescenz. Das Kaliumsalz,  $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$ , krystallisirt mit verschiedenem Wassergehalt, ist leicht in Wasser löslich und ist ein sehr geschätzter Farbstoff.

Das Fluorescein spaltet beim Eindampfen mit überschüssiger Natronlauge 1 Mol. Resorcin ab und geht in Monoresorcinphtalein  $C_{14}H_{10}O_5$  über. Das Eosin liefert bei gleicher Behandlung das Dibrommonoresorcinphtalein,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot C_6HBr_2(OH)_2 \\ COOH \end{array} \right\rangle$ .

Pyrogallol liefert mit Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen auf 200° das Gallein,  $C_{30}H_{12}O_8$ , als braunrothes Pulver, welches in Kali- und Natronlauge mit blauer, in Ammoniak mit violetter Farbe sich löst, bei 180° unter Wasserabspaltung in das Galleinanhydrid,  $C_{20}H_{10}O_7$ , und durch nascirenden Wasserstoff in das Gallin,  $C_{20}H_{14}O_7$ , verwandelt wird.

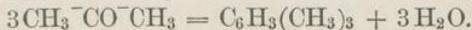
Wie leicht aus den Formeln zu ersehen ist, leiten sich die Phtaleine von dem Triphenylmethan  $\left\langle \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{c} C_6H_5 \\ H \end{array} \right\rangle$  ab und stehen in naher Beziehung zu den Rosolsäuren und durch diese zu den Rosanilinen.

### Cumol.

Von den Derivaten des Benzols, welche neun unter einander gebundene Kohlenstoffatome besitzen, giebt es drei Trimethylbenzole,  $C_6H_3(CH_3)_3$ , drei Methyl-Aethylbenzole,  $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ , und zwei Propylbenzole,  $C_6H_5(C_3H_7)$ , (Propyl- und Isopropylbenzol), alle  $C_9H_{12}$  zusammengesetzt.

Im Steinkohlentheer kommt ein Gemenge von zwei Trimethylbenzolen vor, von denen eins (1.3.4) Pseudocumol genannt worden ist, während das zweite, (1.3.5) welches

auch aus dem Aceton,  $C_3H_6O$ , durch wasserentziehende Substanzen entsteht, Mesitylen heisst:

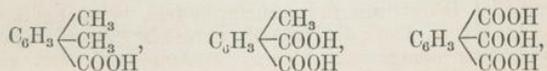


Diese eigenthümliche Condensation des Acetons entsteht dadurch, dass jedes Molecül desselben seinen Sauerstoff mit je zwei Wasserstoffatomen eines anderen Molecüls vereinigt austreten lässt, so dass demnach doppelte Bindung zwischen je zwei Molecülresten eintritt. Dieses Trimethylbenzol besitzt die drei Methyle in der Stellung 1.3.5.

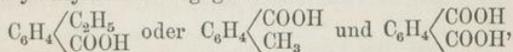
Die beiden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich hauptsächlich durch die Verschiedenheit ihrer Nitroproducte. Von den drei Methyläthylbenzolen sind zwei bekannt, dargestellt durch Aethylierung des Toluols.

Das Isopropylbenzol oder Cumol wird durch Destillation der Cuminsäure mit Kalk erhalten, und endlich ist aus Propylbromid und Brombenzol das Propylbenzol synthetisch dargestellt worden.

Die Trimethylbenzole liefern je nach der Energie der Einwirkung drei Oxydationsproducte.



das Methyläthylbenzol dagegen entweder:



weil das Aethyl sich ebenfalls in Carboxyl oxydirt. Die Propylbenzole endlich liefern nur Benzoësäure  $C_6H_5COOH$ .

Die drei Trimethylbenzole sieden zwischen  $163-165^\circ$ , die Methyläthylbenzole bei  $159-162^\circ$ , das Propylbenzol bei  $157^\circ$  und das Cumol bei  $151^\circ$ .

Aus dem im Steinkohlentheer vorkommenden Pseudocumol wird durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten: die Xylylsäure  $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$  (1.2.4,  $CO_2H=1$ ), welche in bei  $126^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirt; und die Paraxylylsäure  $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$  (1.3.4), welche in bei  $163^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirt; ferner die Xylidinsäure  $C_6H_3CH_3(CO_2H)_2$  (1.3.4  $CH_3=1$ ), welche amorph ist und bei  $282^\circ$  schmilzt.

Aus dem aus Aceton erhaltenen Mesitylen entstehen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure: die Mesitylensäure  $C_6H_3(CH_3)_3CO_2H$  (1.3.5), welche in bei  $166^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, die Uvitinsäure  $C_6H_3CH_3(CO_2H)_2$ , welche in bei  $288^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, und endlich die Trime-

sinsäure  $C_6H_3(CO_2H)_3$ , welche in Prismen krystallisirt, in Wasser löslich ist, bei über  $300^\circ$  schmilzt und unzersetzt sublimirt.

Ausser der Trimesinsäure sind noch die beiden anderen mit ihr isomeren Tricarbonensäuren des Benzols bekannt, welche aus der später zu erwähnenden Mellithsäure dargestellt sind: die Trimellithsäure und die Hemimellithsäure,  $C_6H_3(CO_2H)_3$ .

Das dritte Trimethylbenzol ist noch nicht untersucht.

Es erübrigt noch eine Säure zu erwähnen, welche vom Paromethyläthylbenzol sich ableitet, jedoch nicht direct aus demselben, sondern aus Diäthylbenzol erhalten worden ist, die Aethylbenzoësäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ . Sie krystallisirt in kleinen Prismen und schmilzt bei  $110^\circ$ .

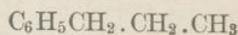
Vom Isopropylbenzol leitet sich her die Hydroatropasäure  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CO_2H \end{matrix}$ , durch Reduction der Atropasäure (s. später) zu erhalten, eine bei  $265^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Endlich leitet sich vom Propylbenzol her, (ist aber ebenfalls nicht daraus darstellbar), die Benzopropionsäure oder Hydrozimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Sie entsteht aus der Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff, bildet bei  $47^\circ$  schmelzende Blättchen, ist leicht löslich in heissem Wasser und geht durch Oxydation in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Diese beiden Säuren sind isomer mit Xylylsäure, Paraxylylsäure, Mesitylensäure und Aethylbenzoësäure.

Es leitet sich ferner vom Propylbenzol eine Gruppe von Körpern ab, die in der Natur vorkommen und zum Propylbenzol in derselben Beziehung stehen wie der Allylkohol mit seinem Aldehyd und seiner Säure zum Propylwasserstoff, nämlich der Zimmtalkohol, der Zimmtaldehyd und die Zimmtsäure:



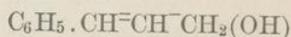
Propylwasserstoff



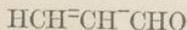
Propylbenzol



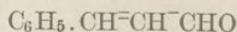
Allylkohol



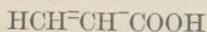
Zimmtalkohol



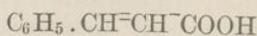
Acrolein



Zimmtaldehyd



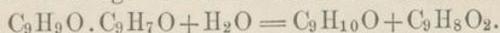
Acrylsäure



Zimmtsäure.

Im flüssigen Storaxbalsam findet sich ein Körper, der durch Auskochen des Storax mit Natriumcarbonat gereinigt

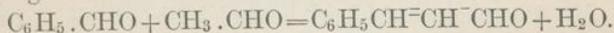
und aus Alkoholäther umkrystallisirt, einen bei  $44^{\circ}$  schmelzenden, geruch- und geschmacklosen Körper darstellt. Er heisst Styracin und ist der Zimmtsäureäther des Zimmtalkohols,  $C_9H_9O.C_9H_7O$ . Durch Kochen mit Kalilauge wird das Styracin zerlegt in Zimmtalkohol und Zimmtsäure:



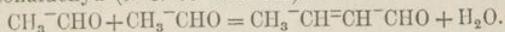
**Zimmtalkohol**,  $C_6H_5-CH=CH-CH_2(OH)$  oder  $C_9H_{10}O$ , ist also Phenylallylalkohol. Er wird aus dem Styracin durch Kochen desselben mit Kalilauge dargestellt, wobei er mit den Wasserdämpfen überdestillirt und als farbloses Oel auf dem Wasser schwimmt. Nach einiger Zeit erstarrt dieses Oel zu langen, glänzenden Nadeln, welche Hyacinthengeruch besitzen, bei  $33^{\circ}$  schmelzen, und unverändert bei  $250^{\circ}$  destilliren. Der Zimmtalkohol löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Borsäureanhydrid erwärmt geht er in Zimmtäther,  $C_9H_9.O.C_9H_9$ , über, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt. Mit gasförmiger Salzsäure digerirt liefert der Alkohol Zimmtchlorid oder Styrylchlorid,  $C_6H_5CH=CH-CH_2Cl = C_9H_9Cl$ , ein in Wasser unlösliches Oel, welches durch alkoholisches Ammoniak in Styrylamin,  $C_9H_9NH_2$ , verwandelt wird.

Durch Oxydation geht der Zimmtalkohol in Zimmtaldehyd und Zimmtsäure über.

**Zimmtaldehyd**,  $C_6H_5.CH=CH-CHO$  oder  $C_9H_8O$ . Der Zimmtaldehyd entsteht durch Oxydation des Zimmtalkohols, ferner aus Bittermandelöl und Aldehyd, wenn die Mischung beider mit Salzsäure erhitzt wird:



Diese Vereinigung zweier Aldehyde unter Austritt von Wasser, *Condensation*, haben wir bereits beim gewöhnlichen Aldehyd kennen gelernt. Zwei Molecüle desselben treten beim Digeriren mit Salzsäure unter Wasserabspaltung zusammen und erzeugen den Crotonaldehyd (s. S. 90 und 142):

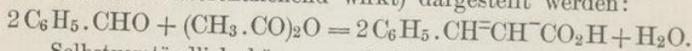


Der Zimmtaldehyd kommt aber auch in der Natur vor und bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls, aus welchem er gewöhnlich dargestellt wird, und heisst daher Zimmtöl. Er ist eine farblose, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, die nach Zimmt riecht, sich als Alde-

hyd mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet und sich schon durch den Sauerstoff der Luft zu Zimmtsäure oxydirt.

**Zimmtsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COOH$  oder  $C_9H_8O_2$ . Die Zimmtsäure wird neben dem Zimmtalkohol aus dem Styracin gewonnen. Im flüssigen Storax ist sie neben dem Styracin vorhanden und wird durch die Behandlung mit Natriumcarbonat von ihm entfernt, da sie die Kohlensäure des Natriumcarbonats austreibt und sich in ihr in Wasser lösliches Natriumsalz verwandelt. Wird diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die Zimmtsäure in Freiheit gesetzt und ausgefällt. Sie kommt aber auch in altem Zimmtöl vor, weil der Zimmtaldehyd sich allmählich zu Zimmtsäure oxydirt.

Synthetisch kann sie durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat (wobei das letztere wasserentziehend wirkt) dargestellt werden:



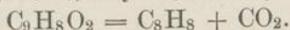
Selbstverständlich können nach dieser Methode auch die Homologen der Zimmtsäure gewonnen werden, so aus Bittermandelöl und Propionsäureanhydrid die Phenylcrotonsäure  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus Bittermandelöl und Buttersäureanhydrid die Phenylangelicasäure etc.

Sie krystallisirt in bei  $133^\circ$  schmelzenden, bei  $290^\circ$  siedenden prismatischen Krystallen, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, liefert mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure Substitutionsproducte und tauscht ihren Carboxylwasserstoff gegen Metalle und Kohlenwasserstoffe aus, bildet also Salze und Aether.

Mit Phosphorpentachlorid behandelt liefert sie Cinnamylchlorid,  $C_9H_7OCl$ , ein durch Wasser wieder zu Zimmtsäure sich zersetzendes Oel, welches mit Ammoniak Cinnamylamid,  $C_9H_7ONH_2$ , giebt. Durch Oxydation geht sie in Bittermandelöl und Benzoësäure über, durch nascirenden Wasserstoff in Hydrozimmtsäure oder Benzopropionsäure. Zimmtsäures Natrium und Cinnamylchlorid geben Zimmtsäureanhydrid  $\left. \begin{array}{l} C_9H_7O \\ C_9H_7O \end{array} \right\} O$ , eine farblose, bei  $127^\circ$  schmelzende, krystallinische Masse, die ihrerseits wieder Substitutionsproducte liefert.

Wird Zimmtsäure mit Kalk destillirt, so spaltet sie ana-

log der Benzoësäure etc. Kohlensäure ab und liefert einen Kohlenwasserstoff,  $C_8H_8$ , Styrol, Phenyläthylen:



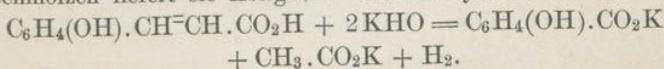
Das Styrol oder Cinnamol,  $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$  oder  $C_8H_8$ , kommt im flüssigen Storax vor und ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die dem Benzol ähnlich riecht und bei  $146^\circ$  siedet. Es ist in Wasser unlöslich. Wird es in verschlossenen Gefässen auf  $200^\circ$  erhitzt, so wird es in eine feste und geruchlose Masse verwandelt, in ein polymeres Styrol, Metastyrol, wahrscheinlich  $3C_8H_8$ , welches bei  $320^\circ$  wieder in das gewöhnliche Styrol sich zurückverwandelt. Mit Salzsäure auf  $170^\circ$  erhitzt, geht es in eine ölige Flüssigkeit über, wahrscheinlich  $2C_8H_8$ , Distyrol. Durch Salpetersäure wird es nitriert, Brom liefert zwei isomere Additionsproducte  $C_8H_7Br_2$ , die durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in Bromstyrol  $C_8H_7Br$ , dann in Phenylacetylen  $C_8H_6=C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ , ein bei  $140^\circ$  siedendes Oel, übergehen.

In der Natur kommen zwei Aether der Zimmtsäure vor:

1) Zimmtsäure-Benzyläther oder Cinnamein,  $C_9H_7O_2 \cdot C_7H_7$ , im Peru- und Tolubalsam enthalten; kleine, glänzende, angenehm riechende und scharf gewürzhalt schmeckende Prismen, die bei  $39^\circ$  schmelzen, und

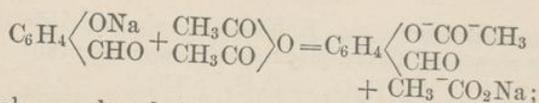
2) Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin,  $C_9H_7O_2 \cdot C_9H_9$ , farblose Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, die bei  $44^\circ$  schmelzen und im flüssigen Storax enthalten sind.

Zur Zimmtsäure steht in naher Beziehung die Cumarsäure,  $C_9H_8O_3 = C_6H_4(OH) \cdot CH=CH \cdot CO_2H$ . Sie ist also Oxyzimmtsäure, und zwar die Orthoverbindung. Sie wird aus dem gleich zu beschreibenden Cumarin erhalten und krystallisirt in farblosen, bei  $195^\circ$  schmelzenden Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind. Mit Kaliumhydrat geschmolzen liefert sie Essigsäure und Salicylsäure:

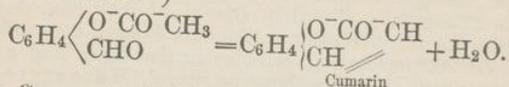


Cumarsäure-Anhydrid oder Cumarin  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ CH=CH \cdot CO \end{matrix}$  kommt in vielen Pflanzen vor, z. B. im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Tonkabohnen etc., und ist synthetisch aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds und Essigsäureanhydrid dargestellt worden.

Zuerst bildet sich neben essigsauerm Natrium die Acetylverbindung des Salicylaldehyds:

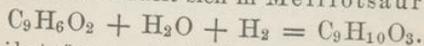


diese aber spaltet bei hoher Temperatur 1 Mol. Wasser ab und liefert Cumarin:\*)

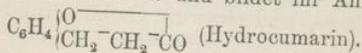


Das Cumarin,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ , bildet farblose, bei  $67^\circ$  schmelzende, bei  $290^\circ$  siedende, säulenförmige Krystalle, besitzt einen starken Geruch, welcher in verdünntem Zustande vollkommen dem des Waldmeisters gleich ist, nimmt, mit Kalilauge gekocht, Wasser auf und verwandelt sich in Cumarsäure.

Mit nascirendem Wasserstoff in Berührung nimmt das Cumarin ein Molecül Wasserstoff neben einem Molecül Wasser auf und verwandelt sich in Melilotsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ .



Die Melilotsäure oder Hydrocumarsäure) hat also zur Cumarsäure dieselbe Beziehung, wie die Hydrozimmtsäure zur Zimmtsäure. Sie kommt mit Cumarin verbunden im Steinklee vor und wird daraus dargestellt, bildet lange, farblose, bei  $82^\circ$  schmelzende Krystallnadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, spaltet bei der Destillation Wasser ab und bildet ihr Anhydrid:



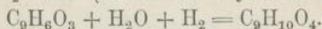
Da das Cumarin künstlich aus Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten werden kann, so kann man auch Homologe des Cumarins darstellen, wenn man statt des Essigsäureanhydrids, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid etc. anwendet.

Aus der im Kaffee vorkommenden Kaffeegerbsäure, einem Glycosid, erhält man die Kaffesäure oder Dioxyzimmtsäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}=\text{CH}^\text{COOH}$ , welche in gelben Blättchen krystallisirt, mit Eisenchlorid sich grasgrün färbt, durch schmelzendes

\*) Solche Wasserabspaltung bei aldehydartigen Körpern haben wir in anderer Weise bei der künstlichen Darstellung des Zimmtaldehyds erst gesehen. Sie findet bei aromatischen Verbindungen stets dann statt, wenn zwei in der Orthostellung befindliche Seitenketten vorhanden sind.

Kaliumhydrat sich in Protocatechusäure,  $C_6H_3(OH)_2COOH$  und Essigsäure zersetzt und durch nascirenden Wasserstoff in Hydrokaffeensäure,  $C_9H_{10}O_4$ , übergeht.

Vom Cumarin unterscheidet sich nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff das Umbelliferon,  $C_9H_6O_3$ , welches im Seidelbast fertig gebildet vorkommt, sich ausserdem durch Destillation der aus den Umbelliferen dargestellten Harze (Gummi asa foetida, Galbanum etc.) bildet. Seine Constitution ist  $C_6H_3(OH) \left\langle \begin{array}{l} O \\ \overline{CH=CH} \end{array} \right\rangle CO$ , so dass es zum Cumarin in derselben Beziehung steht, wie Oxybenzoësäure zur Benzoësäure. Es stellt farblose, bei  $240^\circ$  schmelzende Prismen dar, giebt mit Kaliumhydrat geschmolzen Resorcin,  $C_6H_4(OH)_2$ , und geht durch nascirenden Wasserstoff in die Hydroumbellsäure,  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)_2CH_2CH_2COOH$  (isomer der Hydrokaffeensäure) über:



In gleicher Weise sind als Dioxyumarine aufzufassen das Daphnetin,  $C_9H_6O_4$ , welches aus dem Daphnin entsteht, und das Aesculetin,  $C_9H_6O_4$ , welches aus Aesculin erhalten wird (vergl. Glycoside).

### Cymol.

Von den überaus zahlreichen der Theorie nach möglichen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit zehn Atomen Kohlenstoff sind nur wenige bekannt.

1) Tetramethylbenzole,  $C_6H_2(CH_3)_4$ .  $\alpha$ . Durol, aus Monobrompseudocumol und Jodmethyl erhalten, schmilzt bei  $79^\circ$ , siedet bei  $190^\circ$ .  $\beta$ . Durol, aus Brommesitylen und Jodmethyl erhalten, siedet bei  $195^\circ$ .

2) Dimethyläthylbenzol,  $C_6H_3 \left( \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \right)$ , aus Monobromxytol und Jodäthyl dargestellt, siedet bei  $184^\circ$ .

3) Diäthylbenzol,  $C_6H_4(C_2H_5)_2$ , aus Monobromäthylbenzol und Jodäthyl erhalten, siedet bei  $178^\circ$ .

4) Methylpropylbenzol,  $C_6H_4 \left( \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C_3H_7 \end{array} \right)$ , kommt in der Natur vor, es ist das eigentliche **Cymol**. Es ist in manchen ätherischen Oelen enthalten und bildet sich aus den ätherischen Oelen  $C_{10}H_{16}$ , wenn dieselben mit Jod erhitzt werden, oder wenn ihre Dibromide mit weingeistiger Kalilauge behandelt werden. Es entsteht ferner beim Erwärmen von Campher mit Schwefelphosphor und ist eine bei  $175^\circ$  siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation Paratoluylsäure und Terephtalsäure liefert.

5) Butylbenzol und Isobutylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C_4H_9$ , aus Brombenzol und den beiden Butylbromiden dargestellt, sind bei  $180^\circ$  und bei  $167^\circ$  siedende Flüssigkeiten.

Von diesen Kohlenwasserstoffen leiten sich her das Thymol, welches das Phenol des Cymols ist,  $C_6H_3(OH) \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 = C_{10}H_{14}O$ . Das Thymol bildet einen Bestandtheil des Thymianöls und wird daraus durch Schütteln des Oels mit Natronlauge, Entfernen der ungelösten Kohlenwasserstoffe (Thymen) und Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure gewonnen. Es krystallisirt in dünnen Tafeln von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack, schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $230^\circ$ .

Ein anderes Phenol des Cymols ist das Cymophenol oder Carvacrol  $C_{10}H_{14}O$ , welches ebenfalls in der Natur vorkommt, ausserdem aus dem Kümmelöl und aus Campher dargestellt werden kann und ein bei  $237^\circ$  siedendes Oel ist.

Vom Cymol leiten sich ferner ab:

Cuminalkohol  $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CH_2OH$

Cuminaldehyd  $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CHO$  und

Cuminsäure  $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CO_2H$ ,

von denen der Aldehyd im Römisch Kümmelöl vorkommt und zur Darstellung des Alkohols und der Säure dient.

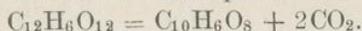
Der Cuminalkohol ist eine angenehm riechende, bei  $243^\circ$  siedende Flüssigkeit, der Cuminaldehyd ist ein angenehm riechendes, bei  $237^\circ$  siedendes Oel, und die Cuminsäure bildet farblose, bei  $114^\circ$  schmelzende, in langen Nadeln sublimirende Krystalle.

Auch die drei Tetracarbonsäuren des Benzols sind bekannt, sind aber aus der Mellithsäure erhalten worden: die Pyromellithsäure, die Prehnitsäure und die Mellophansäure,  $C_6H_2(COOH)_4$ .

Von den aromatischen Kohlenstoffverbindungen mit mehr als zehn an einander haftenden Kohlenstoffatomen erwähnen wir nur noch das Hexamethylbenzol,  $C_6(CH_3)_6$ , eine bei  $150^\circ$  schmelzende und bei  $260^\circ$  siedende Verbindung und die von demselben sich ableitende Hexacarbonsäure, die Mellithsäure,  $C_6(CO_2H)_6$ .

Mellithsäure oder Honigsteinsäure,  $C_{12}H_6O_{12}$ , findet sich in einem in Braunkohlenlagern vorkommenden

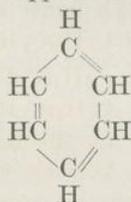
Mineral, dem Honigstein, welcher mellithsaures Aluminium ist. Die Mellithsäure krystallisirt in feinen Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und durch Destillation in Kohlensäure und Pyromellithsäure sich spalten:



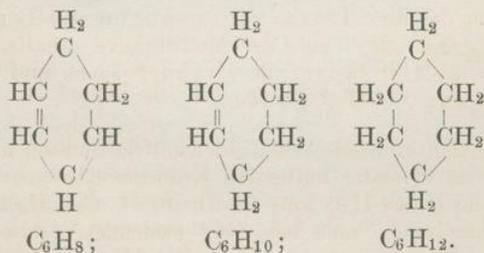
Mit Kalk destillirt liefert sie neben Calciumcarbonat Benzol.

### Reduction der Benzolderivate.

Nach den früher gemachten Ausführungen ist im Benzolkern je ein Atom Kohlenstoff mit zwei anderen so verbunden, dass es mit dem einen von beiden durch einfache, mit dem anderen durch doppelte Bindung zusammenhängt:

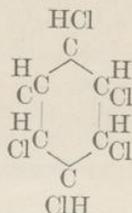


Unter geeigneten Bedingungen können die doppelten Bindungen sämmtlich oder zum Theil zu einfachen aufgelöst und so Körper erhalten werden, welche sich von den Kohlenwasserstoffen ableiten:



Immer bleibt aber die Benzolkette geschlossen, ein Oeffnen derselben ohne vollständiges Zerfallen des Molecüls hat bisher noch nicht bewirkt werden können.

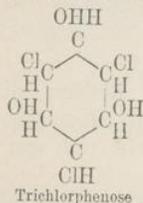
Zum Benzol selbst addirt sich unter keinen Umständen durch reducirende Mittel Wasserstoff, dagegen mit Leichtigkeit Chlor. Leitet man Chlor in Benzol, so erhält man Benzolhexachlorid,  $C_6H_6Cl_6$ , oder:



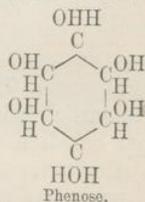
In gleicher Weise wie Chlor alle drei Doppelbindungen im Benzol lösend, wirkt unterchlorige Säure  $\text{HClO}$ . Trägt man Benzol in eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure ein, so erhält man einen Körper  $C_6H_6Cl_3O_3$ :

$C_6H_6 + 3 \text{ClHO} = C_6H_6Cl_3O_3$   
 oder  $C_6H_6Cl_3(\text{OH})_3$ . Die drei Cl werden beim Behandeln dieser Substanz mit Kaliumhydrat durch Hydroxyl ausgetauscht, es entsteht Phenose,  $C_6H_6(\text{OH})_6 = C_6H_{12}O_6$ , also ein wie Traubenzucker etc. zusammengesetzter Körper

Die Constitution dieser beiden Substanzen ist:



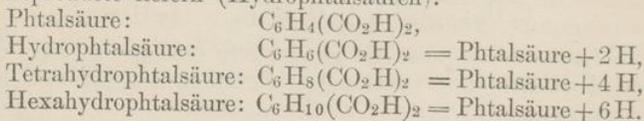
Trichlorphenose



Phenose.

Die Phenose ist nicht gährungsfähig.

Obwohl nun Benzol selbst durch Wasserstoff nicht reducirt wird, d. h. obwohl Wasserstoff die doppelten Bindungen im Benzol selbst zu einfachen aufzulösen nicht vermag, so kann doch eine solche Reduction bewirkt werden, sobald der Wasserstoff des Benzolkerns durch die Carboxyl- oder Methylgruppe ersetzt ist. So kann z. B. die Phtalsäure drei Reducionsproducte liefern (Hydrophtalsäuren):



Benzoësäure,  $C_6H_5COOH$ , giebt mit Natriumamalgam behandelt Hydrobenzoësäure,  $C_6H_9COOH = C_7H_{10}O_2$ , eine flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, welche durch den Sauerstoff der Luft sich wieder in Benzoësäure zurückverwandelt.

Es addiren sich demnach zur Benzoësäure vier Wasserstoffatome.

Phtalsäure und Terephtalsäure geben bei der Behandlung mit Natriumamalgam Hydrophhtalsäure und Hydroterephtalsäure,  $C_8H_8O_4$ . Beide sind feste Körper und bilden als zweibasische Säuren zwei Reihen von Salzen.

Erhitzt man aber Phtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (welche in hoher Temperatur sehr energisch reducirend wirkt) auf  $250^\circ$ , so erhält man Hexahydrophhtalsäure,  $C_8H_{12}O_4$ . Auf anderem Wege (durch Destillation der Hydropyromellithsäure) hat man Tetrahydrophhtalsäure,  $C_8H_{10}O_4$ , erhalten.

Die Pyromellithsäure,  $C_6H_2(CO_2H)_4 = C_{10}H_6O_8$ , wird ebenso wie die Mellithsäure,  $C_6(CO_2H)_6 = C_{12}H_6O_{12}$ , reducirt zu Hydropyromellithsäure,  $C_{10}H_{12}O_8$  und Hydro-mellithsäure,  $C_{12}H_{12}O_{12}$ .

Abweichend von den Carbonsäuren verhalten sich die vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe selbst. Während die carboxylirten Benzole so viel Wasserstoff aufzunehmen vermögen, dass alle drei doppelten Bindungen des Benzolkerns zu einfachen aufgelöst werden, nimmt das Toluol, also Methylbenzol, nur zwei Atome Wasserstoff auf, das Xylol oder Dimethylbenzol vier Atome, das Mesitylen oder Trimethylbenzol sechs Atome.

Benzol	$C_6H_6$ ,
Toluol	$C_7H_8$ wird zu $C_7H_{10}$ ,
Xylol	$C_8H_{10}$ wird zu $C_8H_{14}$ ,
Mesitylen	$C_9H_{12}$ wird zu $C_9H_{18}$ .

Sowohl im amerikanischen, wie im kaukasischen Petroleum kommen, wie oben S. 180 erwähnt worden ist, Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $C_nH_{2n}$  vor. Diese Kohlenwasserstoffe gehören jedoch nicht der Aethylenreihe an, sondern sind reducirt aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B.  $C_7H_{14}$ , Hexahydrotoluol,  $C_8H_{16}$ , Hexahydroxylol etc.

## Indigo.

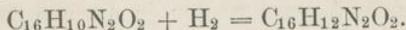
Wir haben nun alle Derivate des Benzols abgehandelt, deren Constitution uns erlaubte, sie in das System einzufügen, und gelangen zu einer für die Technik wichtigen Körpergruppe, die complicirter zusammengesetzt keiner der erwähnten Kohlenstoffreihen unterzuordnen war, zur Indigo-gruppe.

In verschiedenen Pflanzen (Indigofera-Arten, *Isatis Tinctoria* oder Waid, *Polygonum Tinctorium* etc.) kommt ein glycosidartiger Stoff vor, welcher durch Gährung oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Indigweiss zerfällt. Dieser in den Pflanzen fertig gebildete Stoff heisst Indican. Das aus ihm entstandene Indigweiss geht nach einiger Zeit an der Luft in Indigblau über. Der im Handel vorkommende Indigo besteht aus mehreren Stoffen, Indigblau, Indigroth, Indigbraun etc., werthvoll in ihm und Hauptbestandtheil ist Indigblau, das wir mit seinen Derivaten beschreiben werden.

**Indigblau**,  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ . Es wird in reinem Zustande entweder durch vorsichtige Sublimation aus käuflichem Indigo oder aus Indigweiss erhalten. Es stellt ein rein blaues, geschmack- und geruchloses, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver dar. Bei ca.  $300^\circ$  geht es unter theilweiser Zersetzung in purpurrothen Dampf über, welcher sich zu glänzenden, tiefkupferfarbenen Prismen condensirt. Durch Kochen mit Kalilauge und gepulvertem Braunstein wird es in Anthranilsäure, durch Destillation mit Kaliumhydrat in Anilin zersetzt. Rauchende und auch sehr concentrirte Schwefelsäure lösen es unter Bildung von Sulfonsäuren auf. Diese Lösung wird in der Färberei benutzt. Das Indigblau vereinigt sich nämlich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefelsäurerest,  $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot HSO_3$ , Purpursulfonsäure, welche in verdünnten Säuren unlöslich ist, und  $C_{16}H_8N_2O_2 \cdot 2HSO_3$ , Indigblausulfonsäure, welche in verdünnten Säuren löslich ist. Versetzt man daher die Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure mit Wasser, so fällt die Purpursulfonsäure nieder, während die Indigblausulfonsäure in Lösung bleibt.

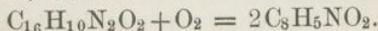
Behandelt man Indigblau bei Gegenwart von Alkalien

mit reducirend wirkenden Stoffen (Schwefelwasserstoff, Eisensulfat etc.), so nimmt es ein Molecül Wasserstoff auf, verliert seine blaue Farbe und verwandelt sich in Indigweiss  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ :

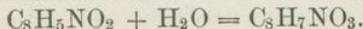


Das Indigweiss ist eine gelblich gefärbte Krystallmasse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. An der Luft geht es wieder in Indigblau über. Wird aber das Indigblau durch starke Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) reducirt, so geht die Reduction weiter, und man erhält einen mit Zinnoxidul verbundenen gelben Körper, welcher an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sofort roth wird und wegen seiner grossen Veränderlichkeit noch nicht hat untersucht werden können, jedoch nicht mehr in Indigblau zurückverwandelt werden kann.

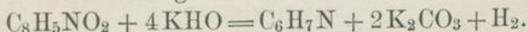
Wenn man Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure oxydirt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Isatin,  $C_8H_5NO_2$ :



Das Isatin,  $C_8H_5NO_2$ , bildet rothbraune prismatische Säulen, ist geruchlos, schmeckt bitter, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann unter theilweiser Zersetzung. Chlor und Brom geben Substitutionsproducte, Salpetersäure zerstört es. Es löst sich in kalter Kalilauge mit violetter Farbe, erwärmt man aber diese Lösung, so nimmt das Isatin ein Molecül Wasser auf, während die Lösung gelb wird, und es entsteht das Kaliumsalz der Isatinsäure,  $C_8H_7NO_3$ :



Beim Erhitzen mit Kaliumhydrat wird das Isatin unter Wasserstoffentwicklung zersetzt in Anilin und Kohlensäure:



Das Isatin vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen.

Das Isatin hat wahrscheinlich die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.C(OH) \\ \diagdown N \\ \diagup \end{matrix}$ , die durch Wasseraddition daraus entstehende Isatinsäure die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.COOH \\ \diagdown NH_2 \\ \diagup \end{matrix}$ .

Reductionsmittel wirken auf Isatin in zwei Richtungen ein. Nascirender Wasserstoff addirt zwei Molecülen desselben zunächst in zwei Phasen je ein Molecül Wasserstoff und entzieht dem so entstandenen Producte alsdann bei weiterer Reduction ebenfalls in zwei Phasen je ein Molecül Sauerstoff, so dass vier Reductionskörper aus ihm erhalten werden können:

Das Isatid,  $C_{16}H_{12}N_2O_4$ , ist ein schmutzig weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches Substitutionsproducte liefert. Es entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isatin.

Das Dioxindol,  $C_8H_7NO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(OH) \\ NH \end{array} \right\rangle CO$ , entsteht aus dem Isatin durch die Einwirkung von Natriumamalgam. Es ist ein gelber, in Prismen krystallisirender, in heissem Wasser leicht löslicher Körper, der mit Säuren Verbindungen eingeht, aber auch gegen Metalle vier Atome Wasserstoff austauscht. Lässt man die Einwirkung des Natriumamalgams auf Isatin in der Weise erfolgen, dass die Lösung stets sauer bleibt, so schreitet die Reduction bis zum Oxindol vor.

Das Oxindol,  $C_8H_7NO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ NH \end{array} \right\rangle CO$ , ist ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper, schmilzt bei  $120^\circ$ , ist in heissem Wasser leicht löslich und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Es liefert ebenfalls Metallverbindungen und vereinigt sich auch mit Säuren.

Das Indol,  $C_8H_7N = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH=CH \\ NH \end{array} \right\rangle$ , endlich entsteht durch Destillation des Oxindols über Zinkstaub, ist eine unangenehm nach Excrementen riechende, bei  $52^\circ$  schmelzende, in hoher Temperatur fast unzersetzt destillirende, krystallinische Substanz, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth färbt. Es kommt in den menschlichen Excrementen vor und kann auch durch Zersetzung der Eiweissstoffe erhalten werden.

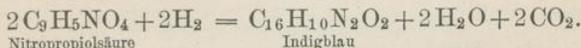
Im Harn der Säugethiere kommt das Kaliumsalz einer (früher als Indican bezeichneten) Indolverbindung vor, der Indoxylschwefelsäure,  $C_8H_7NO \cdot SO_4H$ , welches auf Zusatz von Salzsäure bei Luftzutritt unter Oxydation Indigblau liefert. Hierbei wird nämlich zuerst die Indoxylschwefelsäure zu Schwefelsäure und Indoxyl  $C_8H_7NO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH)=CH \\ NH \end{array} \right\rangle$ , zersetzt, welches seinerseits bei der Oxydation, die sofort auf Zusatz von Eisenchlorid erfolgt, in Indigblau  $C_{16}H_{10}N_2O_3$  übergeht.

Reducirt man das Isatin nicht durch nascirenden Wasserstoff (wodurch, wie wir gesehen haben, zuerst die Reaction in der Weise verläuft, dass Wasserstoff hinzuaddirt wird), sondern direct durch Sauerstoffentziehung (und es eignet sich

hier Phosphor in Phosphorchlorid gelöst am besten), so wird Indigblau wieder regeneriert.

Das Indigblau ist synthetisch auf folgendem Wege dargestellt worden:

Orthonitrozimmtsäure wurde durch Vereinigung mit Brom in das Dibromid,  $C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO_2 \\ CHBr.CHBr.CO_2H \end{matrix}$  übergeführt, dieses durch Natronlauge in Orthonitrophenylpropionsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO_2 \\ C=C-CO_2H \end{matrix}$  verwandelt und letztere mit Sodalösung und einer schwach reducirenden Substanz (Traubenzucker) gekocht. Es scheidet sich alsdann das Indigblau aus:

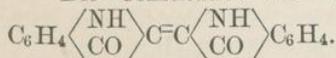


Nitropropionsäure

Indigblau

Kocht man die Nitrophenylpropionsäure ohne Zuckerzusatz mit Sodalösung, so entsteht Isatin.

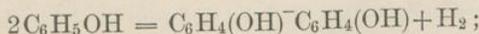
Die Constitution des Indigblaus ist wahrscheinlich



Wie bereits mehrfach hervorgehoben worden ist, vermag das Benzol (und seine Derivate) leicht den Wasserstoff gegen andere Elemente und Atomgruppen auszutauschen. Auf dieser leichten Ersetzbarkeit des Benzolwasserstoffs beruht eine Reihe von Reactionen, die früher nur leicht angedeutet worden sind und hier in ein Gesamtbild zusammengefasst werden sollen.

So entsteht beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren Diphenyl (S. 205)  $C_6H_5.C_6H_5$ , es wird ein H des Benzols durch den Benzolrest selbst ausgetauscht, während zugleich Wasserstoff entsteht. Beim Schmelzen von Phenol

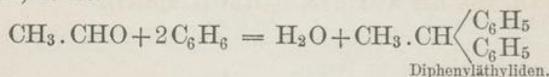
mit Kaliumhydrat entsteht Diphenol  $\begin{matrix} C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4OH \end{matrix}$ :



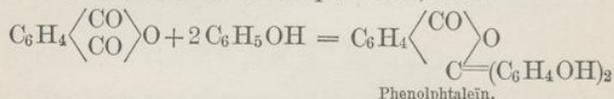
das Hydrazobenzol,  $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ , wird durch Säuren

in Benzidin,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2 \end{matrix}$  (S. 222) übergeführt. Aus dem Benzol und seinen Homologen erhält man durch Einleiten von Chlormethyl etc. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwicklung, indem das Chlor des Chlormethyls, Chloräthyls etc. mit dem Wasserstoff des Benzols sich vereinigt, Methylbenzol, Dimethylbenzol, Trimethylbenzol u. s. f. bis Hexamethylbenzol (S. 231).

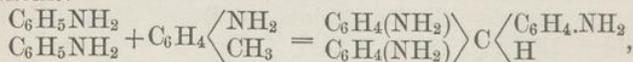
Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf eine Mischung von Benzol oder Phenol etc. und irgend einem Aldehyd einwirken, so vereinigt sich der Sauerstoff des Aldehyds mit Benzolwasserstoff zu Wasser, und es entstehen Condensationsproducte, z. B.:



Auch Säureanhydride vereinigen sich mit Benzol und seinen Derivaten durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Condensationsproducten, z. B.:



Durch diese Reaction sind die Phtaleine etc. dargestellt worden. Am interessantesten ist diese Condensation bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und o- oder p-Toluidin und dessen Homologen, wodurch zunächst 2 Wasserstoffatome des Methyls und 2 H von zwei Benzolresten zu Wasser oxydirt werden und ein Triamidderivat des Triphenylmethans entsteht:



das Leukanilin, welches seinerseits sofort durch weitere Oxydation in das Imid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \begin{matrix} \rangle \text{C} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH} \end{matrix}$ , (oder vielmehr dessen Salze) das Pararosanilin (S. 252) übergeht.

Diese Condensation und die dadurch bewirkte Zusammenschweissung mehrerer Benzolreste, entweder direct an einander oder vermittelt durch den Methan- oder Aethanrest, findet

auch, wie bereits oben erwähnt, beim starken Glühen des Benzols und seiner Derivate statt, und daher finden sich im Steinkohlentheer selbst Diphenyl, die später zu erwähnenden Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen etc.

Von früher nicht erwähnten Condensationsproducten mögen hier aufgeführt werden das Fluoren, Diphenylenmethan,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{CH}_2$ , im Steinkohlentheer aufgefunden und auch synthetisch dargestellt (schmilzt bei  $113^\circ$  und siedet bei  $295^\circ$ ), Diphenylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , durch Leiten eines Gemenges von Diphenyl und Benzol durch glühende Röhren darstellbar (Schmp.  $205^\circ$ ), ferner das im Steinkohlentheer aufgefundene Carbazol,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{NH}$ , und das Acridin,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$  (s. später).

## Rückblick.

Werfen wir jetzt noch einmal einen Blick auf die Gesamtheit der vom Benzol sich herleitenden Körper, so bemerken wir zunächst die Fülle von Isomerien, die bei den zwei- und mehrfach substituirten Benzolen statthaben, dann die Verschiedenheit aller Substitutionsproducte in ihren charakteristischen Eigenschaften von den analogen Fettkörpern. Die Chloride, Bromide und Jodide sind, soweit das Chlor etc. nicht etwa in der Seitenkette sich befindet, viel stabiler als die Chloride etc. der Fettkörper, die Hydroxyproducte sind keine Alkohole, sondern nähern sich in ihrem Verhalten den Säuren. Schwefelsäure und Salpetersäure bilden mit besonderer Leichtigkeit Substitutionsproducte, in denen der Schwefelsäurerest  $\text{SO}_2\text{OH}$  oder auch  $\text{SO}_2^-$ , oder der Salpetersäurerest  $\text{NO}_2$  Wasserstoff ersetzen u. s. f.

Wir wollen die wichtigsten Derivate des Benzols, in Reihen geordnet, noch einmal hier aufführen.

### Hydroxylderivate.

1. Monohydroxylderivate:  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$  Phenol.
2. Dihydroxylderivate:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , Resorcin, Brenzcatechin, Hydrochinon.
3. Trihydroxylderivate:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , Pyrogallussäure, Phloroglucin, Oxyhydrochinon.

### Carboxylderivate.

1. Monocarbonsäure:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  Benzoësäure.

2. Dicarbonsäuren:  $C_6H_4(CO_2H)_2$  :  
 1) Orthoverb. Phtalsäure,  
 2) Metaverb. Isophtalsäure,  
 3) Paraverb. Terephtalsäure.
3. Tricarbonsäuren:  $C_6H_3(CO_2H)_3$  :  
 1) 1. 2. 3. Hemimellithsäure,  
 2) 1. 2. 4. Trimellithsäure,  
 3) 1. 3. 5. Trimesinsäure.
4. Tetracarbonsäuren:  $C_6H_2(CO_2H)_4$  :  
 1) Pyromellithsäure,  
 2) Prehnitsäure,  
 3) Mellophansäure,
5. Pentacarbonsäure: (unbekannt).
6. Hexacarbonsäure:  $C_6(CO_2H)_6$  Mellithsäure.

In anderer Reihenfolge begegnen uns:

1. Phenylameisensäure:  $C_6H_5CO_2H$  Benzoësäure.  
 2. Phenyllessigsäure:  $C_6H_5.CH_2CO_2H$  Alphetoluylsäure.  
 3. Phenylglycolsäure:  $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$  Mandelsäure.  
 4. Phenylpropionsäure:  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$  Hydrozimmitsäure.  
 5. Phenylacrylsäure:  $C_6H_5.CH=CH.CO_2H$  Zimmitsäure.

#### Kohlenwasserstoffe.

1. Benzol,  $C_6H_6$  Sdp.  $82^\circ$ .  
 2. Methylbenzol, Toluol  $C_6H_5CH_3 = C_7H_8$  Sdp.  $111^\circ$ .  
 3. Aethylbenzol  $C_6H_5.C_2H_5 = C_8H_{10}$  Sdp.  $134^\circ$ .  
 4. { Propylbenzol  $C_6H_5.C_3H_7$  Sdp.  $157^\circ$ .  
 { Isopropylbenzol, Cumol  $C_6H_5.C_3H_7 = C_9H_{12}$  Sdp.  $151^\circ$ .  
 5. { Butylbenzol }  $C_6H_5.C_4H_9 = C_{10}H_{14}$  { Sdp.  $180^\circ$ .  
 { Isobutylbenzol } Sdp.  $167^\circ$ .  
 6. Amylbenzol  $C_6H_5(C_5H_{11}) = C_{11}H_{16}$  Sdp.  $193^\circ$ .  
 7. Dimethylbenzole, Xylole  $C_6H_4(CH_3)_2 = C_8H_{10}$  Sdp.  $140^\circ$ .  
 8. Methyläthylbenzole  $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) = C_9H_{12}$  Sdp.  $160^\circ$ .

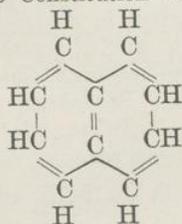
9. Methylpropylbenzol, Cymol  $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$   
 $= C_{10}H_{14}$  Sdp. 175°.
10. Diäthylbenzol  $C_6H_4(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{14}$  Sdp. 178°.
11. Methylamylbenzol  $C_6H_4(CH_3)(C_5H_{11}) = C_{12}H_{18}$   
 Sdp. 213°.
12. Trimethylbenzole\*)  $C_6H_3(CH_3)_3 = C_9H_{12}$   
 Sdp. 166°.
13. Dimethyläthylbenzol, Aethylxylol  $C_6H_3(CH_3)_2C_2H_5$   
 $= C_{10}H_{14}$  Sdp. 184°.
14. Dimethylamylbenzol, Amylxylol  $C_6H_3(CH_3)_2C_5H_{11}$   
 $= C_{13}H_{20}$  Sdp. 233°.

---

\*) Pseudocumole im Steinkohlentheer und das Mesitylen.

## Naphtalin.

Im Steinkohlentheer findet sich neben Benzol und seinen Methylsubstituten in sehr reichlicher Menge ein Kohlenwasserstoff, welcher stets sich bildet, wenn organische Stoffe selbst der einfachsten Constitution, wie z. B. Alkohol, Essigsäure, bei Luftabschluss der Rothglühhitze ausgesetzt werden, in vorzüglicher Quantität jedoch, wenn hoch constituirte organische Stoffe bei Rothgluth der trockenen Destillation unterworfen werden. Es ist dies das Naphtalin,  $C_{10}H_8$ . Das Naphtalin muss auch vom Benzol hergeleitet werden, weil es Benzolderivate liefert. Seine Constitution ist folgende:

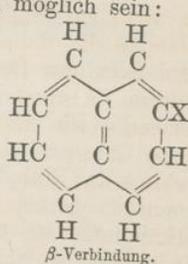
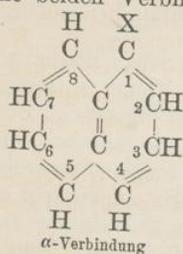


In einem Benzolring sind an zwei benachbarten Stellen die Wasserstoffe durch den zweiwerthigen Kohlenwasserstoffrest  $C_4H_4$  oder  $\text{—CH=CH—CH=CH—}$  vertreten.

Dieser Kohlenwasserstoffrest ist aber nichts anderes als ein Stück Benzolring, da ja die alternirende einfache und doppelte Bindung bei ihm wiederkehrt, und er an den anderen Benzolring sich so anschliesst, dass ein neuer Benzolring entsteht. Dadurch gewährt das Naphtalin das Bild eines doppelten, so zu sagen zusammengeschweissten Benzolringes. Man sieht auch sofort, dass das Naphtalin eine Unzahl von Substitutionsproducten liefern kann, dass die Zahl der Isomeren

noch beträchtlich grösser sein muss, als bei den Benzolderivaten, wir werden jedoch nur wenige wichtige Verbindungen hervorheben.

Das Naphtalin vermag schon zwei Reihen von Monosubstituten zu liefern, je nachdem das den Wasserstoff vertretende Element (oder die Atomgruppe) in der Nähe der beiden wasserstofflosen Kohlenstoffatome sich befindet oder nicht. Bezeichnen wir das substituirte Element mit X, so würden die beiden Verbindungen möglich sein:



Es müssten ferner, wenn zwei Wasserstoffatome im Naphtalin durch andere Elemente oder Atomgruppen ausgetauscht sind, selbst wenn die Substitution in der einen Hälfte des Doppelringes stattgefunden hat, wie es thatsächlich in den meisten Fällen ist, vier Isomere existiren, anderenfalls sogar noch ausserdem sechs Isomere. Bezeichnen wir die 8 Wasserstoffatome des Naphtalins mit Ziffern, wie es in der einen Figur geschehen ist, so haben wir für

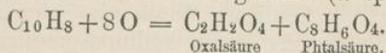
Monosubstitute: 1)  $C_{10}H_7.1X$  oder  $C_{10}H_7.4X$   
 2)  $C_{10}H_7.2X$  oder  $C_{10}H_7.3X$

Disubstitute: 1)  $C_{10}H_6.1.2X_2$   
 2)  $C_{10}H_6.1.3X_2$   
 3)  $C_{10}H_6.1.4X_2$   
 4)  $C_{10}H_6.2.3X_2$

ferner 5)  $C_{10}H_6.1.5X_2$ ; 6)  $C_{10}H_6.1.6X_2$ ; 7)  $C_{10}H_6.1.7X_2$ ;  
 8)  $C_{10}H_6.1.8X_2$ ; 9)  $C_{10}H_6.2.6X_2$ ; 10)  $C_{10}H_6.2.7X_2$ .

Für dreifach substituirte Verbindungen giebt es, wenn die Substitution nur in der einen Hälfte des Benzolrings erfolgt ist, nur zwei Isomere (1.2.3 und 1.2.4), für vierfach substituirte ist unter derselben Einschränkung nur eine Verbindung möglich.

Das **Naphthalin**,  $C_{10}H_8$ , ist ein weisser, in rhombischen Blättern krystallisirender, eigenthümlich riechender und brennend schmeckender Körper, welcher bei  $79^\circ$  schmilzt und bei  $218^\circ$  siedet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird es in Oxalsäure und Phtalsäure übergeführt (s. später).



Chlor wirkt auf Naphthalin anfänglich nach der Richtung ein, dass es die doppelten Bindungen der Kohlenstoffe auf der einen Seite des Doppelringes zu einfachen löst, sich also hinzuaddirt. Alsdann erst wirkt es substituierend, Wasserstoff ersetzend. So sind bekannt, wenn auch auf noch anderen Wegen dargestellt:

Naphthalindichlorid,  $C_{10}H_8Cl_2$ , eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche beim Erhitzen HCl abspaltet und sich in Monochlornaphthalin verwandelt.

Naphthalintetrachlorid,  $C_{10}H_8Cl_4$ , in grossen Rhomboëdern krystallisirende, bei  $182^\circ$  schmelzende und beim Destilliren in Dichlornaphthalin und Salzsäure zerfallende Substanz.

$\alpha$  Monochlornaphthalin,  $C_{10}H_7Cl$ , aus Naphthalindichlorid darstellbar; farblose, bei  $255^\circ$  siedende, ölige Flüssigkeit.

$\beta$  Chlornaphthalin, aus  $\beta$  Naphtol mittelst Phosphorpentachlorid dargestellt, ist eine krystallinische, bei  $61^\circ$  schmelzende, bei  $256^\circ$  siedende Masse.

Monochlornaphthalintetrachlorid,  $C_{10}H_7Cl_4$ , prismatische, bei  $130^\circ$  schmelzende Krystalle, welche beim Destilliren Trichlornaphthalin geben.

Dichlornaphthalin,  $C_{10}H_6Cl_2$ , ist in sieben Isomeren bekannt, welche sich durch ihre Schmelzpunkte und ihre Krystallform hauptsächlich unterscheiden.

Trichlornaphthalin,  $C_{10}H_5Cl_3$ , ist in 4 Isomeren bekannt.

Tetrachlornaphthalin,  $C_{10}H_4Cl_4$ , bei  $130^\circ$  schmelzende, nadelförmige Krystalle.

Das Tetrachlornaphthalin ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Naphthalin, ebenso wie Naphthalintetrachlorid das letzte Additionsproduct des Naphthalins mit Chlor ist. Vergegenwärtigen wir uns das Constructionsbild des Naphthalins, so sehen wir, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Naphthalin die Substitution sowohl wie die Addition (d. h. die Loslösung der doppelten Bindung zu einer einfachen) nur auf der einen Seite des Doppelringes erfolgt.

Dieselbe Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung zur ein-

fachen (auf der einen Seite des Doppelrings) kann durch Wasserstoff bewirkt werden, wenn Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphor auf 250° erhitzt wird. Man erhält so Naphtalintetrahydrür,  $C_{10}H_{12}$ , ein bei 205° siedendes Oel.

Endlich sei noch erwähnt das Perchlornaphtalin, welches durch Chlor bei Gegenwart von Antimonpentachlorid dargestellt wird. Es schmilzt bei 135°.

Brom wirkt in ähnlicher Weise wie Chlor auf Naphtalin ein, nur dass es weniger leicht Additionsproducte liefert. So sind dargestellt worden:

$\alpha$  Bromnaphtalin,  $C_{10}H_7Br$ , bei 277° siedendes Oel (die  $\beta$  Verbindung schmilzt bei 68°).

Dibromnaphtalin,  $C_{10}H_6Br_2$ , zwei Isomere, bei 81° und bei 127° schmelzend.

Tribromnaphtalin,  $C_{10}H_5Br_3$  (Schmelzp. 75°).

Tetrabromnaphtalin,  $C_{10}H_4Br_4$ .

Durch Salpetersäure erhält man folgende Nitrosubstitutionsproducte des Naphtalins:

Nitronaphtalin,  $C_{10}H_7(NO_2)$ , gelbe, rhombische, bei 61° schmelzende Krystalle.

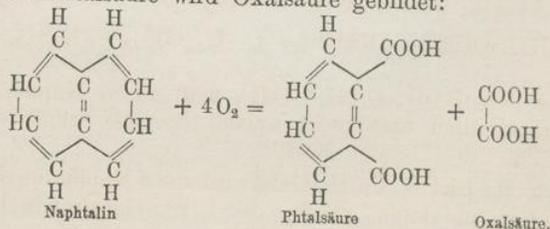
Dinitronaphtalin,  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ . Es giebt drei Isomere; das eine schmilzt bei 214°, das andere bei 170°, das dritte bei 144°.

Trinitronaphtalin,  $C_{10}H_5(NO_2)_3$  ist in drei Modificationen bekannt. Die  $\alpha$  Verbindung bildet grosse, bei 122° schmelzende Blätter, die  $\beta$  Verbindung kleine, bei 218° schmelzende Krystalle, die  $\gamma$  Verbindung feine, bei 147° schmelzende Nadeln.

Tetranitronaphtalin,  $C_{10}H_4(NO_2)_4$ , bei 200° schmelzende Nadeln.

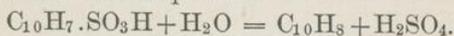
Die Salpetersäure wirkt jedoch nicht nur substituierend auf Naphtalin ein, sondern auch oxydirend, und zwar in der Weise, dass die eine Seite des Naphtalindoppelringes gesprengt wird, zwei Kohlenstoffatome abgespalten werden, während zwei Kohlenstoffatome am Benzolring haften bleiben, und so eine Dicarbonsäure entsteht: Phtalsäure.

Neben Phtalsäure wird Oxalsäure gebildet:



Aus den nitirten Naphtalinen erhält man durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs amidirte Naphtaline (s. S. 285), aus dem Nitronaphtalin ist auch durch Erhitzen mit Zinkstaub Azonaphtalin,  $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_7$ , dargestellt worden.

$\alpha$  Naphtalinsulfonsäure,  $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ , entsteht vorzüglich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin bei niedriger Temperatur (bei  $80^\circ$ ), bildet eine zerfliessliche Krystallmasse, welche beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$  zerfällt in Schwefelsäure und Naphtalin:



Sie ist eine einbasische Säure. Ihr Bleisalz verbrennt beim Erhitzen mit russender Flamme.

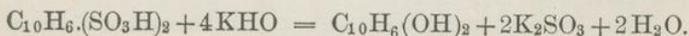
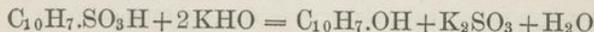
$\beta$  Naphtalinsulfonsäure,  $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ , entsteht vorzüglich bei höherer Temperatur (bei  $160^\circ$ ), bildet nicht zerfliessende Krystalle und zerfällt nicht beim Erhitzen mit Wasser. Ihr Bleisalz verglimmt beim Erhitzen wie Zunder.

Naphtalindisulfonsäure,  $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ , entsteht in zwei Modificationen beim Erhitzen von Naphtalin mit überschüssiger Schwefelsäure auf  $160^\circ$ .

Chlor und Salpetersäure geben mit diesen Sulfonsäuren weitere Substitutionsproducte, aber auch hier erstreckt sich die Substitution nur auf 4H.

Wird Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid stark erhitzt, so erhält man Naphtalintetrasulfonsäure,  $C_{10}H_4(SO_3H)_4$ .

Werden die Naphtalinsulfonsäuren mit Kaliumhydrat geschmolzen, so wird die Gruppe  $SO_3H$  gegen  $OH$  ausgetauscht, und man erhält neben schwefligsaurem Kalium die Hydroxylsubstitute des Naphtalins, die Naphtole.



$\alpha$  Naphtol,  $C_{10}H_7 \cdot (OH)$ , wird aus  $\alpha$  Naphtalinsulfonsäure erhalten und bildet weisse, bei  $94^\circ$  schmelzende und bei  $280^\circ$  destillirende Nadeln.

$\beta$  Naphtol,  $C_{10}H_7(OH)$ , wird aus  $\beta$  Naphtalinsulfonsäure erhalten und bildet weisse, bei  $122^\circ$  schmelzende Blättchen.

Aus den beiden Naphtolen sind Aether, Sulfonsäuren und Nitroproducte dargestellt worden. Ein vom  $\alpha$  Naphtol sich ableitendes Dinitronaphtol ist ein gelber Farbstoff (Naphtalingelb), welcher in der Färberei Verwendung findet.

Dioxynaphtaline,  $C_{10}H_6(OH)_2$ , sind zwei bekannt, von denen das eine durch Erhitzen des Naphtochinons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt, farblose, bei  $176^\circ$  schmelzende Nadeln, das andere durch Schmelzen von  $\alpha$  naphtalindisulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydrat erhalten, farblose, bei  $186^\circ$  schmelzende und schon bei  $160^\circ$  in breiten Blättern sublimirende Nadeln bildet.

Aus dem  $\beta$  naphtalindisulfonsauren Kalium wird beim Schmelzen mit Kaliumhydrat nur ein  $\beta$  naphtolsulfonsaures Kalium erhalten.

Auch ein Trioxynaphtalin,  $C_{10}H_5(OH)_3$ , durch Reduction von Oxynaphtochinon erhalten, ist bekannt.

Die Naphtole entsprechen in ihren charakteristischen Eigenschaften vollkommen den Phenolen.

Dem vom Benzol sich herleitenden Chinon,  $C_6H_4O_2$ , (s. S. 212) entspricht auch ein vom Naphtalin derivirender Körper, Naphtochinon genannt,  $C_{10}H_6O_2$ .

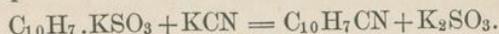
Das Naphtochinon,  $C_{10}H_6O_2$ , ist ein in gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirender Körper, welcher bei  $125^\circ$  schmilzt und in Alkohol, Aether und Eisessig löslich ist. Von ihm leiten sich her

Dichlornaphtochinon,  $C_{10}H_4Cl_2O_2$ , dargestellt aus dem oben erwähnten Naphtalingelb und chloresurem Kalium, bildet goldgelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, welche bei  $189^\circ$  schmelzen. Durch Reduction mit schwefliger Säure geht das Dichlornaphtochinon (wie das gew. Chinon in Hydrochinon s. S. 212) in Dichlornaphtohydrochinon,  $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$ , über, welches röthlich gefärbte, bei  $140^\circ$  schmelzende Nadeln bildet. Die Alkalien wirken auf Dichlornaphtochinon in der Richtung ein, dass sie Chlor gegen Hydroxyl austauschen; es entstehen zwei Verbindungen  $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$  Chloroxynaphtalinsäure und  $C_{10}H_4(OH)_2O_2$  Naphtazarin. Wir werden später einen analog constituirten Körper kennen lernen, welcher eine sehr bedeutende Rolle in den Gewerben spielt, das Alizarin.

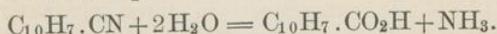
Phosphorpentachlorid verwandelt das Dichlornaphtochinon in Pentachlornaphtalin  $C_{10}H_3Cl_5$ , es hat sich also hier die Substitution bis in die zweite Hälfte des Doppelringes erstreckt.

Ausser diesem dem Benzochinon,  $C_6H_4O_2$ , völlig ähnlichen Naphtochinon ist ein zweiter als  $\beta$ -Naphtochinon bezeichneter Körper  $C_{10}H_6O_2$  durch Oxydation des Amido- $\beta$ -Naphtols erhalten worden, welcher in rothen, bei  $115^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Wird naphthalinsulfonsaures Kalium mit Cyankalium vermischt der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man Cyannaphtalin,  $C_{10}H_7CN$ :



Aus dem  $\alpha$  naphthalinsulfonsauren Kalium erhält man das  $\alpha$  Cyannaphtalin,  $C_{10}H_7.CN$ , eine bei  $37^\circ$  schmelzende und bei  $298^\circ$  siedende, krystallinische Substanz, die einmal geschmolzen, auch nach dem Erkalten längere Zeit flüssig bleibt; aus dem  $\beta$  naphthalinsulfonsauren Kalium erhält man das  $\beta$  Cyannaphtalin,  $C_{10}H_7.CN$ , welches bei  $66^\circ$  schmilzt und bei  $305^\circ$  siedet. Durch Kochen mit Kali gehen beide Cyanide in die entsprechenden Carbonsäuren über:



Aus dem  $\alpha$  Cyannaphtalin erhält man die  $\alpha$  Naphtoësäure,  $C_{10}H_7.CO_2H$ , welche weisse, bei  $160^\circ$  schmelzende Krystallnadeln darstellt.

Aus dem  $\beta$  Cyannaphtalin erhält man dagegen  $\beta$  Naphtoësäure, welche in bei  $184^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beide sind einbasische Säuren, deren Salze ebenfalls Isomerie zeigen.

Dicyannaphtaline,  $C_{10}H_6(CN)_2$ , sind auf verschiedenen Wegen dargestellt worden, und in der That kennt man deren vier von einander unterschiedene (s. oben).

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  Dicyannaphtalin,  $C_{10}H_6(CN)_2$ . Aus diesen vier Dicyaniden lassen sich auch vier Dicarbonsäuren darstellen,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  Dicarbonaphtoësäure,  $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ .

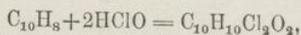
Aus den Nitronaphtalinen erhält man durch Reduction die Amidonaphtaline.

Mononitronaphtalin liefert Amidonaphtalin oder Naphtylamin,  $C_{10}H_7NH_2$ , die beiden Dinitronaphtaline zwei Diamidonaphtaline,  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ , auch aus dem Trinitronaphtalin ist ein Triamidonaphtalin,  $C_{10}H_5(NH_2)_3$ , erhalten worden. Alle diese Amide sind Basen und liefern mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Hervorzuheben sind:  $\alpha$ -Amidonaphtalin, bei  $50^\circ$  schmelzende, unangenehm riechende Nadeln, die durch oxydirende Substanzen dunkel gefärbt werden.  $\beta$ -Amidonaphtalin, durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol mit Ammoniak darstellbar, bildet bei  $112^\circ$  schmelzende, geruchlose Blättchen.

Das Naphtalin kann wie die Benzolderivate reducirt werden, d. h. es kann Wasserstoff aufnehmen. Aber auch hier werden nur die doppelten Bindungen der einen Hälfte des Doppelringes gelöst, das Naphtalin nimmt entweder zwei oder vier Atome Wasserstoff auf und liefert  $C_{10}H_{10}$  und  $C_{10}H_{12}$  (s. S. 282).

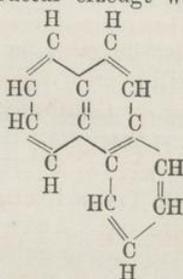
Unterchlorige Säure wirkt in gleicher Richtung, d. h. Doppelverbindungen der einen Hälfte lösend, man erhält zunächst  $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ :



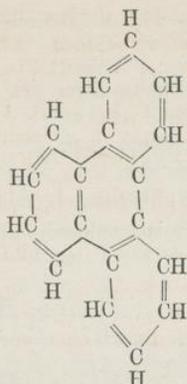
welches durch Kalilauge seine beiden Cl gegen zwei OH austauscht und  $C_{10}H_8(OH)_4$ , Naphtenalkohol, bildet (s. S. 268).

Neben dem Naphtalin kommen im Steinkohlentheer Methylnaphtalin  $C_{10}H_7 \cdot CH_3$ , Dimethylnaphtalin etc., wahrscheinlich stets in mehreren Modificationen, vor. Es sind hochsiedende Oele.

Wir haben im Naphtalin eine eigenthümliche Fortsetzung oder Verdoppelung des Benzolringes kennen gelernt. Es können aber noch mehrere solcher Anlagerungen an den Benzolkern gedacht werden. Da der Benzolring aus drei Paaren von Kohlenstoffatomen besteht, die unter einander durch doppelte Bindung verkettet sind, ( $C=C$ ), und von denen, wie wir beim Naphtalin gesehen haben, ein Paar benutzt wird, um mit dem Rest  $C_4H_4$  sich zu vereinigen, so wird, wenn wir ein zweites Paar Kohlenstoffatome des Benzolkerns ebenfalls ihre beiden H gegen die Gruppe  $C_4H_4$  austauschen lassen, ein Körper von der Structur erzeugt werden:



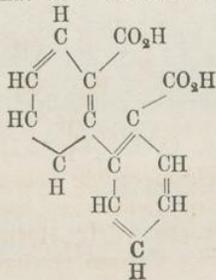
$C_{14}H_{10}$ . Dieser Kohlenwasserstoff heisst **Phenanthren**. Das dritte Kohlenstoffpaar im Benzolring kann aber auch noch seine H gegen die Gruppe  $C_4H_4$  austauschen und so den Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{12}$  **Chrysen** erzeugen:



Es ist noch ungewiss, ob diese Art der Aneinander-schweissung von Benzolringen noch weiter erfolgt. Zwar kennt man einen noch kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoff als das Chrysen, Picen genannt,  $C_{22}H_{14}$ , jedoch ist über dessen Constitution noch nichts bekannt.

Das Phenanthren,  $C_{14}H_{10}$ , ist wie das Benzol und das Naphtalin ein Bestandtheil des Steinkohlentheers, kann jedoch auch künstlich erhalten werden, wenn Stilben (s. S. 236) in Dampfform durch ein stark glühendes Rohr geleitet wird. Es krystallisirt in Blättchen, die bei  $100^{\circ}$  schmelzen und bei  $340^{\circ}$  siedend. Durch Oxydation geht es in sein Chinon,  $C_{14}H_8O_2$ , und in eine Dicarbonsäure, die Diphen-säure, (Diphenyldicarbonsäure),  $C_{14}H_{10}O_4 = C_{12}H_8(CO_2H)_2$ , über, welche ihrerseits in Diphenyl,  $C_6H_5.C_6H_5$ , (s. S. 205) umgewandelt werden kann.

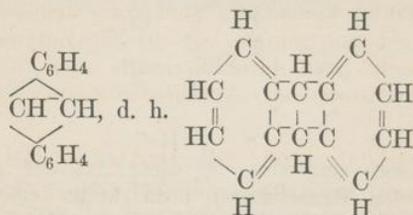
Die Diphen-säure hat die Constitution:



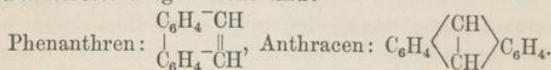
Es ist also bei der Oxydation der mittlere Benzolring des Phenanthrens gelöst und die beiden vorher an einander gebundenen CH in zwei  $\text{CO}_2\text{H}$  übergeführt worden.

Isomer mit dem Phenanthren ist das **Anthracen**, welches ebenfalls ein Bestandtheil des Steinkohlentheers ist. Es kann synthetisch durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf  $180^\circ$  dargestellt werden und ist ein weisser, in Blättern krystallisirender, bei  $213^\circ$  schmelzender Körper.

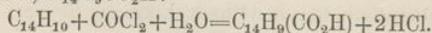
Seine Constitution ist wahrscheinlich



Es unterscheidet sich demnach vom Phenanthren dadurch, dass es kein Diphenylderivat ist. Das Phenanthren kann nämlich als Aethylen aufgefasst werden, in welchem 2H durch den zweiwerthigen Rest des Diphenyls  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ersetzt sind, das Anthracen dagegen als Aethan, in welchem 4H durch zwei zweiwerthige Benzolreste ausgetauscht sind:



Das Anthracen wird durch Chlor in Anthracenbichlorid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ , verwandelt. Brom erzeugt einen Körper, welcher zugleich Additions- und Substitutionsproduct des Anthracens ist, das Dibromanthracentetrabromid,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2 \cdot \text{Br}_2$ , Chlorkohlenoxyd,  $\text{COCl}_2$ , (s. S. 36) erzeugt mit Anthracen die Anthracencarbonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ :



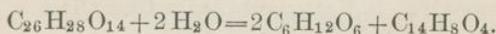
Von Wichtigkeit sind jedoch nur das Chinon des Anthracens, das Anthrachinon mit seinen Derivaten.

Erhitzt man Anthracen mit Salpetersäure, so wird Anthrachinon gebildet,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , welches bei  $277^\circ$  schmelzende Krystalle darstellt.

Das Anthrachinon liefert mit Schwefelsäure behandelt Anthrachinonsulfonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})$ , deren Kalium-

oder Natriumsalz mit Kaliumhydrat geschmolzen unter gleichzeitiger Oxydation die Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht, so dass ein Körper  $C_{14}H_6(OH)_2O_2 = C_{14}H_8O_4$  entsteht, Dioxyanthrachinon oder Alizarin.

**Alizarin**,  $C_{14}H_8O_4$ , ist wie Indigblau ein Pflanzenfarbstoff, welcher in den Pflanzen nicht fertig gebildet vorkommt, sondern aus einem in den Pflanzen enthaltenen Glycosid durch eine Art Gährung entsteht. In der Wurzel des Krapps (*Rubia tinctorium*) kommt ein Stoff vor, welcher Ruberythrin-säure genannt worden ist, der die Zusammensetzung  $C_{26}H_{28}O_{14}$  besitzt und durch Fermente oder durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Zucker und Alizarin zerfällt:



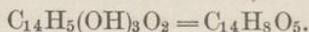
Das Alizarin krystallisirt mit  $3 H_2O$  in gelbrothen Prismen, die bei  $100^{\circ}$  unter Wasserverlust roth werden und bei stärkerem Erhitzen in rothen Nadeln sublimiren. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich, dagegen löst es sich leicht in Alkalien mit purpurrother Farbe auf. Die alkalische Lösung zeigt schöne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Veränderung zu erleiden mit rother Farbe löslich und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Hydroalizarin,  $C_{14}H_{10}O_4$ , verwandelt, durch Salpetersäure in ein Nitroproduct.

Das Alizarin zeigt die Eigenschaften einer Säure, es verbindet sich mit Basen und verdankt dieser Eigenschaft seine Löslichkeit in Alkalien. Seine Verbindungen mit alkalischen Erden sind unlöslich, noch mehr mit Thonerde und Eisenoxyd, es wird daher durch diese Stoffe aus seiner Lösung in Alkalien gefällt. In der Türkischroth-Färberei wird die Thonerdeverbindung des Alizarins erzeugt, indem die mit Alaunlösung getränkten (gebeizten) Zeuge in die Alizarinlosung gelegt werden, so dass in der Faser selbst die unlösliche Verbindung sich bildet.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das Alizarin zu Anthracen reducirt.

Neben dem Alizarin kommt in allen Krappwurzeln ein

oxydirtes Alizarin vor, welches aus dem ersteren durch den Sauerstoff der Luft allmählich entsteht, das Purpurin:



Es entsteht auch als Nebenproduct bei der Darstellung des künstlichen Alizarins. Das Purpurin ist in Wasser und Alkalien löslich, seine Thonerdeverbindung ist ebenfalls löslich. Es ertheilt Wolle etc. eine ähnliche Farbe wie das Alizarin.

Bei der künstlichen Darstellung des Alizarins entstehen ausserdem noch zwei dem Alizarin isomere Säuren, Anthraflavinsäure, über 330° schmelzende, gelbe, seidenglänzende Nadeln und Isanthraflavinsäure, ebenfalls über 330° schmelzende, gelbe Nadeln bildend, aber mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O krystallisirend.

Ferner wird ein dem Alizarin isomerer Körper aus dem in der Faulbaumrinde (*Rhamnus frangula*) vorkommenden Glycosid, dem Frangulin, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>, erhalten. Beim Kochen desselben mit Säuren entsteht neben Zucker die

Frangulinsäure, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, welche in orangegelben Nadeln mit 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O krystallisirt und bei 252° schmilzt.

Ausser den erwähnten sind noch folgende Dioxyanthrachinone bekannt: Chinizarin, gelbrothe, bei 195° schmelzende Blättchen, Purpuroxanthin, gelbrothe, bei 262° schmelzende Nadeln und Chrysazin, bei 191° schmelzende Blättchen.

Ebenso sind noch weitere dem Purpurin isomere Verbindungen bekannt: das Anthrapurpurin, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, über 330° schmelzende, orangefarbene Blättchen; Flavopurpurin, lange goldgelbe Nadeln; Oxychrysazin, hellgelbe, bei 192° schmelzende Nadeln.

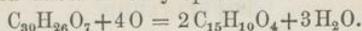
Endlich sind noch höher hydroxylierte Anthrachinone bekannt: das Anthrachryson, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, gelbrothe feine Nadeln, Rufiopin, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, gelbrothe Nadeln, und Rufigallussäure, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> + 2H<sub>2</sub>O, kleine, glänzende, braunrothe Krystalle.

Dem Alizarin homolog ist ein in den Wurzeln des Rhabarbers vorkommender gelber Farbstoff, die Chrysophansäure, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Sie ist in der Pflanze nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst durch eine Art Gährung aus einem Glycosid, dem Chrysophan, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>, welches in Zucker und den Farbstoff sich spaltet.

Die Chrysophansäure, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, krystallisirt mit einem Mol. H<sub>2</sub>O in gelbrothen Nadeln, die bei 162° schmelzen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird sie zu Methylanthracen reducirt.

Im Goa- oder Arrarobapulver (einer pulverigen Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger in Indien und Brasilien einheimi-

schen Bäume, (*Arrarobo*, *Angelim amargoso*) befindet sich als Hauptbestandtheil eine in gelben Blättchen oder Nadeln krystallisirende Verbindung, das Chrysarobin  $C_{30}H_{26}O_7$ , welches bei  $178^\circ$  schmilzt, in sehr verdünnter Kalilauge unlöslich ist, in stärkerer Lauge mit gelber Farbe sich löst und in dieser Lösung Sauerstoff aus der Luft anzieht und dabei in Chrysophansäure sich verwandelt:

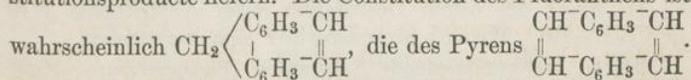


Man benutzt das Chrysarobin wegen seiner Sauerstoff absorbirenden Eigenschaft als Mittel gegen Hautflechten etc.

Neben der Chrysophansäure ist in geringer Menge im Rhabarber ein dem Purpurin homologer Stoff, das Emodin  $C_{15}H_{10}O_5$  enthalten.

Als weiteres Glied der Benzolring-Verkettungen ist das Chrysen anzusehen  $C_{18}H_{12}$ . Es findet sich ebenfalls im Steinkohlentheer, destillirt erst bei Rothgluth, ist ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, der bei  $250^\circ$  schmilzt, gewöhnlich aber gelb gefärbt ist. Chlor, Brom, Salpetersäure wirken substituierend, Chromsäure erzeugt das Chrysochinon,  $C_{18}H_{10}O_2$ , welches in Chrysohydrochinon,  $C_{18}H_{10}(OH)_2$ , in Dichlorchrysochinon,  $C_{18}H_8Cl_2O_2$ , und in Perchlorchrysochinon,  $C_{18}Cl_4O_2$ , übergeführt werden kann. An das Chrysen schliesst sich noch ein im Theer von harzreichen Nadelhölzern vorkommender Kohlenwasserstoff an, das Reten,  $C_{18}H_{18}$ , welches bei  $98^\circ$  schmelzende, perlmutterglänzende Blättchen bildet.

Im Steinkohlentheer sind ausserdem noch enthalten das Fluoranthren,  $C_{15}H_{10}$ , bei  $109^\circ$  schmelzende Blätter und das Pyren,  $C_{16}H_{10}$ , welche beiden ebenfalls Chlor, Brom, Nitrosubstitutionsproducte, ferner die Chinone und deren Substitutionsproducte liefern. Die Constitution des Fluoranthrens ist



Endlich ist aus dem Braunkohlentheer ein bei  $339^\circ$  schmelzender, in farblosen Blättern krystallisirender Kohlenwasserstoff Picen,  $C_{22}H_{14}$ , isolirt worden.

An die bis jetzt betrachteten Verbindungen schliessen sich noch einige Körpergruppen an, deren Constitution entweder noch nicht erschlossen ist oder uns nicht erlaubt, sie

an irgend einen früheren Platz zu stellen, ohne nahe verwandte Körper weit von einander zu trennen. Wir werden diese Stoffe in einzelnen Gruppen abhandeln.

### Camphergruppe.

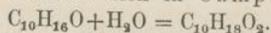
In den Höhlungen alter Stämme eines auf Sumatra und Borneo wachsenden Baumes (*Dryobalanops Camphora*) findet sich ein Körper, Borneocampher oder Borneol genannt,  $C_{10}H_{18}O$ , ein krystallinischer, bei  $198^{\circ}$  schmelzender, bei  $212^{\circ}$  siedender Körper, der brennend schmeckt, den eigenthümlichen Camphergeruch zeigt, in Wasser unlöslich ist und die Polarisationssebene nach rechts dreht. Mit Chlorwasserstoffsäure liefert er ein Chlorid,  $C_{10}H_{17}Cl$ , mit anderen Säuren ätherartige Verbindungen. Durch Salpetersäure wird er in gemeinen Campher übergeführt.

**Campher**, *Camphora*,  $C_{10}H_{16}O$ . Dieser findet sich im Campherbaum (in China und Japan einheimisch), bildet eine weisse, durchscheinende Masse, riecht eigenthümlich, schmeckt brennend, schmilzt bei  $175^{\circ}$  und siedet bei  $205^{\circ}$ . Er lässt sich mit dem Messer schneiden, doch schwer pulverisiren, leichter nach dem Anfeuchten mit Alkohol. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure löslich. Kleinere Partikel desselben auf Wasser geworfen schwimmen darauf mit rotirender Bewegung. Beim Erhitzen verbrennt er mit russender Flamme. Er dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationssebene nach rechts.

Mit Brom vereinigt er sich zu dem Additionsproduct,  $C_{10}H_{16}Br_2O$ , das durch Destillation unter Austritt von HBr in  $C_{10}H_{15}BrO$  Monobromcampher sich verwandelt.

Durch wasserentziehende Substanzen (Phosphorsäure, Zinkchlorid) wird er in  $C_{10}H_{14}$  (Cymol, Methylpropylbenzol) verwandelt, gleichzeitig aber auch tiefgreifend zersetzt, indem sich Methylbenzol (Toluol), Dimethylbenzol (Xylol), Trimethylbenzol (Pseudocumol) bilden.

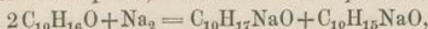
Bei  $300^{\circ}$  mit Kalilauge digerirt nimmt er die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich in Campholsäure  $C_{10}H_{18}O_3$ :



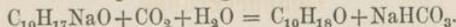
Mit Salpetersäure längere Zeit gekocht nimmt er Sauerstoff auf und giebt Camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ .

Durch Einwirkung von Natrium verwandelt er sich in Borneo-

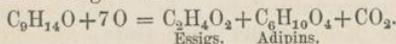
campher,  $C_{10}H_{18}O$ . Zuerst bildet sich die Natriumverbindung sowohl des Borneocamphers, als auch des Camphers selbst:



von denen die erstere durch die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser in Borneocampher zerlegt wird:



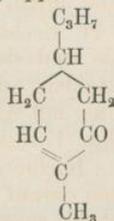
Camphersaures Calcium geht durch Destillation in einen dem Phoron  $C_9H_{14}O$  (s. später) isomeren Körper über, welcher seinerseits durch Oxydation in Essigsäure,  $C_2H_4O_2$ , Adipinsäure,  $C_6H_{10}O_4$ , und Kohlensäure zerlegt wird:



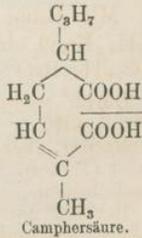
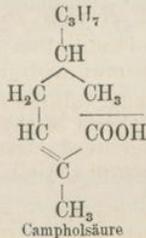
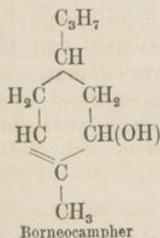
Durch Erhitzen mit Jod geht der Campher in Cymolphenol,  $C_{10}H_{14}O$ , über:  $C_{10}H_{16}O + J_2 = C_{10}H_{14}O + 2HJ$ .

Aus allen diesen Thatsachen können wir uns die Constitution des Camphers mit seinen Derivaten folgendermaassen herleiten, mit Sicherheit ist sie jedoch nicht bekannt.

Der Campher enthält einen reducirten Benzolkern mit einer Methyl- und einer Propylgruppe:



Daraus leiten sich her:



Es giebt auch einige dem Campher isomere Körper, ferner eine grössere Anzahl campherähnlicher Stoffe, von denen wir erwähnen wollen den

Pfefferminzcampher oder Menthol,  $C_{10}H_{20}O$ , welcher sich aus dem Pfefferminzöl abscheidet, bei  $42^\circ$  schmilzt, bei  $212^\circ$

siedet, und Geruch und Geschmack des Pfefferminzöls besitzt, und den

Alantcampher, in der Alantwurzel (*Inula Helenium*) vorkommend, welcher bei  $64^{\circ}$  schmilzt und die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$  besitzt. Neben ihm kommt das Helenin,  $C_{12}H_{16}O_2$ , vor, welches bei  $110^{\circ}$  schmelzende Nadeln bildet.

Aus den jüngeren Stämmen der Dryabalanops, welche den Borneocampher liefert, erhält man einen Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{16}$ , Campheröl, aus welchem der Borneocampher mit der Zeit zu entstehen scheint.

### Aetherische Oele.

Von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  ist eine ausserordentlich grosse Zahl von Stoffen unter dem Namen ätherische Oele bekannt, welche in den Pflanzen vorkommen und durch Destillation der Pflanzen mit Wasserdampf gewonnen werden. Wir werden hier nur die wichtigsten erwähnen. Ihre Constitution ist noch nicht mit Sicherheit erschlossen.

Im Allgemeinen versteht man unter ätherischen Oelen eine Anzahl unersetzter siedender Pflanzenstoffe, die indifferent, d. h. weder Säuren noch Basen, sind, einen starken Geruch und brennenden Geschmack besitzen, in Wasser sich kaum lösen, bei gewöhnlicher Temperatur meist flüssig, selten fest sind und sich von den fetten Oelen (den Glyceriden) schon durch ihre Flüchtigkeit und ihren Geruch unterscheiden.

Man theilt sie alsdann ein in:

#### 1. Sauerstofffreie ätherische Oele.

Dieselben sind die eigentlichen ätherischen Oele, besitzen fast stets die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  (oder ein Vielfaches dieser Formel), sind leichter als Wasser, drehen die Polarisationsebene und werden durch Oxydationsmittel in Terephtalsäure übergeführt.

Zu dieser Klasse gehören: Terpentinöl, Citronenöl, Pomeranzenschalenöl, Cubebenöl, Kardamomöl, Sadebaumöl, Bergamottöl, Cajeputöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Bernsteinöl.

#### 2. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

a) Gemenge von sauerstoffhaltigen mit sauerstofffreien: Baldrianöl, Calmusöl, Kümmelöl, Macisöl, Nelkenöl, Thymianöl, Petersilienöl, Wermuthöl, Rautenöl, Krauseminzöl, Pfefferminzöl, Rosenöl.

b) Nur sauerstoffhaltige Oele:

Bittermandelöl, Zimmtöl, Anisöl, Fenchelöl, Mairanöl, Kamillenöl, Salbeiöl, Rainfarnöl.

## 3. Schwefelhaltige Oele.

Senföl, Löffelkrautöl, Knoblauchöl.

**Terpentinöl**, *Oleum Terebinthinae*,  $C_{10}H_{16}$ . Das Terpentinöl ist der Repräsentant aller sauerstofffreien ätherischen Oele, die meisten seiner Reactionen verlaufen in gleicher Richtung wie die der anderen ätherischen Oele derselben Klasse.

Viele Bäume der *Pinus*, *Abies*, *Larix* und *Picea* Gattungen (Nadelhölzer) lassen, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen dicken Saft ausfließen, der Terpentin heisst und ein Gemisch von Harz und Terpentinöl ist. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man daraus das Terpentinöl.

Es ist eine farblose, eigenthümlich und unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $160^{\circ}$  siedet, leichter als Wasser ist (spec. Gew. 0.86), unlöslich in Wasser, dem es jedoch seinen Geruch ertheilt, löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure. Es löst seinerseits Phosphor, Schwefel, Harze, Kautschuk und wird in den Gewerben zu Harz- und Oelfirnissen benutzt. Es dreht die Polarisationssebene, und zwar giebt es verschiedene Arten, die sich namentlich durch ihr verschiedenes Rotationsvermögen unterscheiden, (das deutsche, von *Pinus sylvestris* und *Abies excelsa*, das französische, von *Pinus maritima*, und das venetianische, von *Larix europaea*, sind linksdrehend, das englische, von *Pinus australis*, ist rechtsdrehend). Durch concentrirte Schwefelsäure wird aus allen optisch inactives Terpentinöl, Camphen, erzeugt.

An der Luft nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf, wird dadurch dick und verharzt. Der absorbirte Sauerstoff zeigt alle Reactionen des Ozons. Durch stark oxydierende Stoffe, z. B. rauchende Salpetersäure, wird es entzündet.

Mit Wasser, besser mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit in Berührung nimmt es zwei Molecüle auf und verwandelt sich in eine krystallisirende Substanz, Terpin,  $C_{10}H_{20}O_2$ , welches mit  $1H_2O$  krystallisirt, bei  $100^{\circ}$  wasserfrei wird, bei  $103^{\circ}$  schmilzt und in Nadeln sublimirt.

Leitet man Chlorwasserstoffsäuregas in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl, so vereinigen sich ebenfalls 2 Molecüle HCl damit zu der Verbindung  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , dagegen bildet sich, wenn Salzsäure in trockenes Terpentinöl geleitet



Petersilienöl besteht aus einem Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{16}$ , und dem sog. Petersiliencampher,  $C_{12}H_{14}O$ .

Wermuthöl, aus *Artemisia Absinthium*, ist ein dunkelgrünes Oel, welches aus  $C_{10}H_{16}$ , einem dem Campher isomeren Körper  $C_{10}H_{16}O$  und einem blauen, bei ca.  $290^{\circ}$  siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich  $C_{20}H_{32}$  besteht.

Rosenöl ist ein Gemenge eines festen Kohlenwasserstoffs,  $C_{16}H_{34}$ , mit nicht völlig erforschten sauerstoffhaltigen Körpern.

Anisöl und Fenchelöl enthalten als Hauptbestandtheil das Anethol,  $C_{10}H_{12}O$ , welches bei  $21^{\circ}$  schmilzt und bei  $232^{\circ}$  siedet und durch Oxydation in Anisaldehyd und Anissäure übergeht. Seine Constitution ist  $C_6H_4(OCH_3) \cdot C_3H_5$ .

Das Bittermandelöl enthält Benzaldehyd,  $C_6H_5CHO$ , und Blausäure, das Zimmtöl den Zimmtaldehyd,  $C_9H_7CH=CHCHO$ .

Von den schwefelhaltigen ätherischen Oelen sind uns bereits bekannt das Senföl (Allylisulfocyanid),  $C_3H_5CSN$ , und das Knoblauchöl (Allylsulfid),  $(C_3H_5)_2S$ . Das Löffelkrautöl ist das Senföl des secundären Butylalkohols  $C_4H_9NCS$ .

## Harze.

An die ätherischen Oele schliessen sich die Harze an. Sie werden mit den ätherischen Oelen zugleich durch die Pflanzen ausgeschieden und sind entweder in ätherischen Oelen gelöst und heissen dann Balsame, oder sie sind mit Gummi gemischt und heissen Gummiharze oder Schleimharze. Da die ätherischen Oele beim Stehen an der Luft Sauerstoff aufnehmen und dabei eine consistentere Form und dunklere Farbe annehmen, so werden auch die Balsame beim Stehen an der Luft allmählich hart.

Die Harze sind meist amorphe, spröde Körper, die in Wasser unlöslich sind, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. Sie schmelzen, können jedoch eine höhere Temperatur nicht ohne Zersetzung ertragen. Sie zeigen saure Eigenschaften.

Neben dem Terpentinöl kommt im Terpentin ein Harz vor, das Colophonium, welches hauptsächlich aus Abietinsäure,  $C_{44}H_{64}O_5$ , besteht. Im Copaivabalsam ist das Copaivaharz, dessen Hauptbestandtheil die Copaiwasäure,  $C_{20}H_{30}O_2$ , (klare, farblose Krystalle) ist, enthalten. Wir erwähnen noch das Guajakharz (von *Guajacum officinale*), rothbraune, kugelige Massen, die an der Luft und durch Chlorwasser sich grün färben, und deren alkoholische Lösung durch salpetrige Säure und durch Ozon dunkelblau gefärbt wird, den Gummilack oder Schellack, der leicht löslich ist in Alkohol und in Alkalien und zur Bereitung von Fir-

nissen und von Siegelack dient, den Perubalsam, in welchem neben Harz Zimmtsäure, Cinnamëin (Zimmtsäure-Benzyläther s. S. 263) und Styracin (Zimmtsäure-Zimmtäther s. S. 263) vorkommt; ferner den Storax, in welchem neben Harz das Styracin als Hauptbestandtheil und ausserdem Zimmtsäure und Styrol,  $C_8H_8$ , enthalten ist; den Tolubalsam, welcher neben verschiedenen Harzen Zimmtsäure, Benzoësäure und ein bei  $170^\circ$  siedendes ätherisches Oel enthält; das Benzoëharz, das Material für die Darstellung der Benzoësäure (es enthält ca. 18 Proc. Benzoësäure); die Aloë, eine tiefbraune (aus *Aloë capensis*) oder rothbraune (aus *Aloë succotrina*) amorphe Masse, aus welcher beim Behandeln mit Wasser das Aloïn (s. später) sich löst. Es sei ferner erwähnt das Jalapenharz, eine gelblich braune Masse, und endlich der Mastix, hellgelbe Körner von balsamischem Geruch und Geschmack.

Von den sog. Gummiharzen sind zu erwähnen: das Ammoniakgummi, der eingetrocknete Milchsafte von *Dorema Ammoniacum*, welches aus gelben bis gelbbraunen Körnern besteht und beim Schmelzen mit Kaliumhydrat neben flüchtigen Fettsäuren und Oxalsäure Resorcin liefert; das Galbanumharz, der eingetrocknete Milchsafte von *Ferula erubescens*; Stinkasant, *Asa foetida*, der eingetrocknete Milchsafte von *Scorodosma foetidum*, ein übelriechendes bräunliches Harz, das seinen Geruch einem bei  $135^\circ$  unter Zersetzung siedenden schwefelhaltigen Oele,  $C_{12}H_{22}S_2$ , verdankt (beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert es neben flüchtigen Fettsäuren Protocatechusäure und Resorcin); Euphorbium, von *Euphorbia resinifera*, dessen wirksamer Bestandtheil, Euphorbon genannt, das Anhydrid einer nicht genau untersuchten Säure ist; endlich Elemiharz, Gummigutt, Weihrauch und Myrrhe.

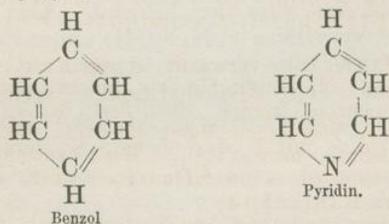
Mit den Harzen nahe verwandt ist das Kautschuk. Viele Bäume, besonders die Euphorbiaceen, liefern, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen Saft, der an der Luft allmählich zu einer elastischen Masse erhärtet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_8H_{14}$ . Wird Kautschuk mit Schwefel behandelt, so wird es bedeutend elastischer, es heisst dann vulcanisirtes Kautschuk.

Aus Ostindien kommt ein dem Kautschuk sehr ähnlicher Körper mit der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  vor, die Guttapercha. Sie stammt von einem Baume aus der Familie der Sapoteen und wird in ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen.

Als fossile Harze sind noch zu erwähnen: der Bernstein, der an der Ostseeküste gefunden wird. Er enthält neben Harz ein Oel, Bernsteinöl, und Bernsteinsäure; dann der Asphalt oder Judenpech, wahrscheinlich durch Verharzung des Steinöls entstanden, schwarze, bei ca.  $100^\circ$  schmelzende Masse.

## Pyridinbasen.

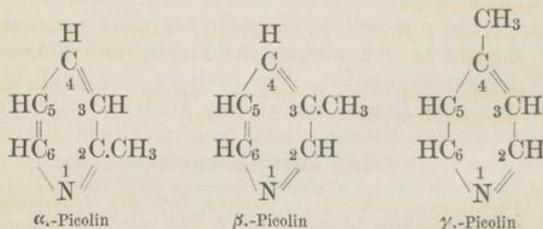
Mit dem Anilin und seinen Homologen haben eine Anzahl stickstoffhaltiger Körper gleiche Zusammensetzung, sind aber durchaus verschieden von diesen. Sie kommen im Steinkohlentheer und im Thieröl (Dippelsches Oel) vor, entstehen bei der Zersetzung der meisten Alkaloïde, und können synthetisch dargestellt werden. Sie besitzen eine ähnliche Constitution wie das Benzol und dessen Derivate, nur dass in ihnen ein CH des Benzols durch N ausgetauscht ist. Daher hat auch das erste Glied dieser Körperklasse, das Pyridin, von welchem die übrigen Verbindungen sich ebenso ableiten, wie die aromatischen Verbindungen vom Benzol, die Zusammensetzung  $C_5H_5N$ :



In ihnen ist, wie schon aus der Figur ersichtlich ist, der Stickstoff mit seinen drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, sie sind also Nitrilbasen.

Sie besitzen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch und bitteren Geschmack, sind unzersetzt flüchtig und haben basische Eigenschaften, d. h. vereinigen sich wie das Ammoniak direct mit Säuren. Die niederen Glieder sind mit Wasser mischbar, die höheren darin löslich. Diese höheren Glieder der Pyridinreihe leiten sich vom Pyridin in derselben Weise

her, wie das Toluol, Xylol etc. vom Benzol, d. h. sie enthalten statt eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Pyridins Methyl, Aethyl etc. Selbstverständlich werden wir bei den Derivaten des Pyridins wiederum einer grossen Zahl von Isomeren begegnen, da ja die gegenseitige Stellung der eintretenden Radicale die Eigenschaften der entstehenden Verbindung zum Theil bedingen. Aber die Anzahl der Isomeren wird bei dieser Körperklasse in den höheren Reihen noch weit grösser sein müssen, als bei den entsprechenden aromatischen Verbindungen, da ja auch die Stellung der den Wasserstoff des Pyridins ersetzenden Gruppen zum Stickstoff von Einfluss sein muss. So werden wir schon drei Methylpyridine, welche man Picoline nennt, vorauszusetzen haben:



und in der That sind ihrer drei bekannt. Aber ebenso werden wir drei Oxypyridine  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{OH})$ , drei Pyridincarbonensäuren  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  etc. erwarten dürfen.

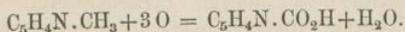
Ferner sind sechs Dimethylpyridine, sechs Dioxypyridine, sechs Pyridindicarbonensäuren möglich. Bezeichnen wir das N des Pyridins mit 1, das nächste Kohlenstoffatom mit 2 etc., so können die zwei  $\text{CH}_3$  etc. die Stellung haben: 1) 2:3; 2) 2:4; 3) 2:5; 4) 2:6; 5) 3:4; 6) 3:5. Alle übrigen Combinationen sind mit einer dieser sechs identisch. Sind zwei H des Pyridins durch zwei verschiedene Radicale ersetzt, wie z. B. in einem Methyloxypyridin  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , so steigt die Anzahl der möglichen Isomeren auf zehn.

Genauer bekannt sind folgende Basen:

Pyridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , kommt im Theer etc. vor und kann durch Oxydation von Piperidin, ferner von Aethylallylamin erhalten werden. Es siedet bei  $115^\circ$ , bildet leicht Salze und wird durch Natrium in Dipyridyl  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$  übergeführt.

Picolin,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , kommt als  $\alpha$ - und als  $\beta$ -Picolin im Theer

vor. Die drei verschiedenen Picoline siedend zwischen 134–140° und liefern bei der Oxydation drei verschiedene Pyridincarbonsäuren:



Lutidin. 1) Dimethylpyridin  $C_7H_9N = C_5H_3N.(CH_3)_2$ . Von den sechs theoretisch möglichen Verbindungen sind zwei bekannt, die zwischen 156–159° siedend und bei der Oxydation in Pyridincarbonsäuren übergehen. 2) Aethylpyridin,  $\beta$ -Lutidin  $C_6H_4N.C_2H_5$ , entsteht bei der Destillation von Cinchonin mit Kaliumhydrat neben anderen Pyridinbasen, siedet bei 166° und liefert bei der Oxydation eine Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure).

Collidin,  $C_8H_{11}N$ . Ein Trimethylpyridin  $C_5H_2N.(CH_3)_3$ , Aldehydin, entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak, siedet bei 180° und wird bei der Oxydation in eine Picolindicarbonsäure übergeführt. Ausserdem sind noch mehrere andere Collidine bekannt, deren Natur nicht genügend aufgeklärt ist.

Parvoline,  $C_9H_{13}N$ . Ein Parvolin, wahrscheinlich Diäthylpyridin, entsteht beim Erwärmen von Propionaldehyd-Ammoniak.

Das Pyridin und seine Homologen nehmen bei der Behandlung mit nascentem Wasserstoff 6H auf.

### Pyridincarbonsäuren.

Die Pyridincarbonsäuren entstehen bei der Oxydation der Homologen des Pyridins in derselben Weise, wie die Carbonsäuren des Benzols aus den Homologen des Letzteren, d. h. es wird die Seitenkette stets in die Carboxylgruppe übergeführt, so dass also nicht nur die drei Methylpyridine, sondern in derselben Weise Aethylpyridin, Propylpyridin etc. stets Pyridinmonocarbonsäuren liefern, Dimethylpyridine und alle diejenigen Derivate des Pyridins, welche 2H der Base durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt haben, in Pyridindicarbonsäuren sich verwandeln etc.

Die Pyridincarbonsäuren verhalten sich wie Säuren und Basen zugleich, d. h. sie vereinigen sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu Salzen. Daher lösen sich dieselben leicht in Salzsäure und in Alkalien und geben damit wie mit den Schwermetallen gut charakterisirte Salze.

o.-Pyridincarbonsäure, Isonicotinsäure  $C_5H_4N.CO_2H$  entsteht neben Kohlensäure beim Erhitzen der Cinchomeronsäure und bildet schwer lösliche Nadelbüschel, die bei 309° schmelzen, aber schon vorher sublimiren.

m.-Pyridincarbonsäure, Nicotinsäure,  $C_5H_4N.CO_2H$ , entsteht bei der Oxydation des Nicotins (s. später) und des  $\beta$ -Picolins und bildet schwer lösliche, bei 225° schmelzende Nadeln.

p.-Pyridincarbonsäure, Picolinsäure,  $C_5H_4N.CO_2H$ ,

entsteht bei der Oxydation des sog.  $\alpha$ -Picolins und bildet leicht lösliche, bei  $136^\circ$  schmelzende Nadeln.

Pyridindicarbonsäuren,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ . Es sind alle sechs von der Theorie vorausgesehenen Dicarbonsäuren des Pyridins bekannt. 1) Cinchomeronsäure (1.2.5) entsteht bei der Oxydation von Chinin und Cinchonin und krystallisirt in Prismen, die bei  $259^\circ$  unter Zerfall in Kohlensäure und  $\alpha$ -Pyridincarbonsäure schmelzen. 2) Isocinchomeronsäure, entsteht bei der Oxydation des Lutidins und krystallisirt mit  $1H_2O$  in fast unlöslichen Blättchen, die bei  $236^\circ$  schmelzen und bei  $245^\circ$  in Kohlensäure und Nicotinsäure zerfallen. 3) Lutidinsäure, entsteht gleichfalls bei der Oxydation des Lutidins und bildet ziemlich leicht lösliche, bei  $219^\circ$  schmelzende Blättchen, die  $1H_2O$  enthalten. Sie giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Ausser diesen beiden entstehen bei der Oxydation des rohen Lutidins noch zwei Säuren, 4)  $\beta$ - und 5)  $\gamma$ -Pyridindicarbonsäure, erstere bei  $245^\circ$ , letztere bei  $241^\circ$  in Kohlensäure und Pyridin zerfallend. 6) Chinolinsäure, entsteht bei der Oxydation von Chinolin und bildet schwer lösliche, bei  $225^\circ$  schmelzende Prismen. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und in Nicotinsäure.

$\alpha$ -Pyridinetricarbonsäure,  $C_5H_2N.(CO_2H)_3$ , entsteht bei der Oxydation von Chinin und Cinchonin, krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  in Tafeln, die bei  $250^\circ$  schmelzen und dabei in Kohlensäure und Cinchomeronsäure zerfallen.

Berberonsäure,  $C_5H_2N(CO_2H)_3 + H_2O$ , entsteht bei der Oxydation von Berberin und bildet bei  $243^\circ$  schmelzende Prismen, die aber schon bei  $215^\circ$  in Kohlensäure und Nicotinsäure zu zerfallen beginnen.

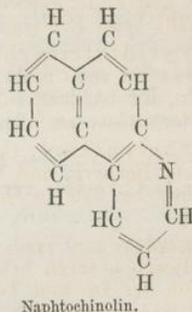
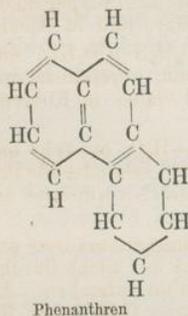
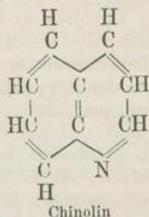
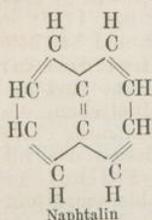
Ausserdem sind noch Methylpyridincarbonsäuren und Methylpyridindicarbonsäuren bekannt, welche bei nicht durchgreifender Oxydation der Di- und Trimethylpyridine entstehen. Eine dieser Picolindicarbonsäuren  $C_8H_7NO_4 = C_5H_2N.CH_3.(CO_2H)_2$  ist durch Condensation der Brenztraubensäure  $CH_3.CO.CO_2H$  mit Ammoniak erhalten und als Uvitoninsäure bezeichnet worden.

### Chinolinbasen.

Wie vom Benzol eine Reihe von Kohlenwasserstoffen sich herleitet, welche um je  $4C$  und  $2H$  wachsend, dergestalt sich aufbauen, dass zwei  $H$  des Benzols durch den Atomcomplex  $\text{—CH=CH—CH=CH—}$  ausgetauscht werden, so leitet sich eine Anzahl dem Pyridin sehr ähnlicher Basen von diesem durch den Austausch von  $2H$  durch den Atomcomplex  $C_4H_4$  her. Alle diese Basen besitzen dieselbe Con-

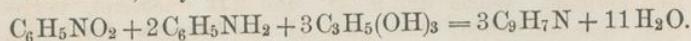
stitution wie jene Kohlenwasserstoffe, nur dass in ihnen statt eines CH ein N enthalten ist:

Benzol:	$C_6H_6$	Pyridin:	$C_5H_5N$
Naphtalin:	$C_{10}H_8$	Chinolin:	$C_9H_7N$
Phenanthren:	$C_{14}H_{10}$	Naphtochinolin:	$C_{13}H_9N$
Chrysen:	$C_{18}H_{12}$	Anthrachinolin:	$C_{17}H_{11}N$



Diese Basen finden sich zum Theil im Steinkohlentheer, zum Theil entstehen sie bei der Destillation mancher Alkaloide, wie z. B. der Chininbasen, mit Kaliumhydrat. Ferner sind sie grösstentheils synthetisch gewonnen worden.

So entstehen Chinolin und seine Homologen, Methylchinolin etc., beim Erhitzen von Anilin, Toluidin etc. mit Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure:



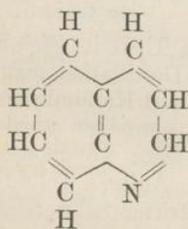
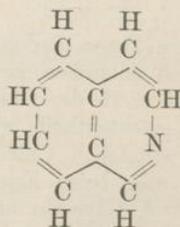
Bei dieser Reaction geht das Glycerin zunächst in Acrolein (s. S. 125) über, welches seinerseits mit Anilin unter Wasserstoffentbindung und Wasserabspaltung zu Chinolin etc. vereinigt. Der Zusatz von Nitrobenzol hat hauptsächlich den

Zweck, den entstehenden Wasserstoff zu oxydiren, um das Auftreten von secundären Reactionen zu vermeiden. Nimmt man daher statt eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol ein solches von Toluidin und Nitrobenzol, so erhält man ein Methylchinolin, bei welchem das Methyl in dem Benzolring sich befindet. Selbstverständlich erhält man aus den drei isomeren Toluidinen drei verschiedene Methylchinoline. In gleicher Weise liefert ein Gemisch von Nitrobenzol und einem der drei Amidophenole beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure ein Oxychinolin etc. So wurden ferner aus den beiden Amidonaphtalinen durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol die beiden Naphtochinoline dargestellt.

Aber ausserdem gelingt es durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol mit gewöhnlichem Aldehyd und concentrirter Schwefelsäure ein Methylchinolin zu erhalten, bei welchem das Methyl in dem Pyridinring sich befindet, das sog. Chinaldin. Bei dieser Reaction geht nämlich der Aldehyd zunächst in Crotonaldehyd  $C_4H_6O$ , d. h. Methylacrolein, über.

Durch Oxydation wird das Chinolin in Pyridindicarbonsäure  $C_5H_3(CO_2H)_2$  verwandelt, gerade so wie das Naphtalin in Benzoldicarbonsäure, in Phtalsäure, übergeführt wird.

Chinolin,  $C_9H_7N$ . Der Theorie nach sind zwei Chinoline möglich:

 $\alpha$ -Chinolin $\beta$ -Chinolin.

Das  $\alpha$ -Chinolin entsteht bei der Destillation mancher Alkaloide, namentlich der Chininbasen, mit Kaliumhydrat und wird durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol, Schwefelsäure und Glycerin dargestellt. Es ist eine bei 239°

siedende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Im Steinkohlentheer kommen beide Chinoline vor, können aber nicht gut von einander getrennt werden. Sie haben den Namen Leukolin erhalten. Durch nascirenden Wasserstoff wird Chinolin in eine um 4 H reichere Base übergeführt, Tetrahydrochinolin  $C_9H_{11}N$ .

Von den Oxychinolinen des  $\alpha$ -Chinolins  $C_9H_6N(OH)$  ist die Orthoverbindung erwähnenswerth (zu erhalten aus Orthoamidophenol etc. und aus Chinolinsulfonsäure), welche bei  $70^\circ$  schmelzende Prismen bildet und durch Zinn- und Salzsäure in Tetrahydroxychinolin  $C_9H_{10}N(OH)$  übergeführt wird. Letzteres, welches in bei  $122^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirt, wird als Heilmittel unter dem Namen Kairin verwendet. Ein Oxychinolin, bei welchem das Hydroxyl im Pyridinkern sich befindet, entsteht bei der Reduction der Orthonitrozimmtsäure mit Schwefelammonium und hat den Namen Carbostyryl erhalten.

Methylchinoline  $C_9H_6(CH_3)N$ . Von den sechs von der Theorie vorausgesehenen Methylchinolinen sind diejenigen drei, bei welchen die Methylgruppe im Benzolring sich befindet, aus den drei Toluidinen dargestellt und als Toluchinoline bezeichnet worden. Orthotoluchinolin siedet bei  $248^\circ$ , Metatoluchinolin bei  $259^\circ$ , Paratoluchinolin bei  $258^\circ$ . Von den drei anderen, bei welchen die Methylgruppe im Pyridinring sich befindet, ist nur die  $\alpha$ -Verbindung mit Sicherheit bekannt und aus Anilin, Nitrobenzol, Paraldehyd und Schwefelsäure dargestellt worden. Sie heisst Chinaldin und siedet bei  $239^\circ$ . Mit ihm identisch ist das aus Chininbasen bei der Destillation mit Kaliumhydrat neben Chinolin sich bildende Lepidin  $C_{10}H_9N$ .

Die den Methylchinolinen entsprechenden Chinolincarbonsäuren  $C_9H_6(CO_2H)N$  sind sämmtlich bekannt. Die drei ersten, bei denen das Carboxyl am Benzolring sich befindet, sind aus den drei Amidobenzoensäuren dargestellt worden und heissen Chinolinbenzcarbonsäuren. Die vierte, dem Chinaldin entsprechende Säure ist durch Oxydation dieser Base erhalten worden und heisst Chinaldinsäure  $C_{10}H_7NO_2$ . Dieselbe krystallisirt mit  $2H_2O$  in monosymmetrischen, bei  $156^\circ$  schmelzenden Prismen. Mit ihr isomer ist die durch Oxydation des Cinchonins erhaltene und als Cinchoninsäure bezeichnete Chinolincarbonsäure, welche bei  $254^\circ$  schmilzt. Durch Oxydation des  $\beta$ -Aethylchinolins ist die dritte isomere Chinolincarbonsäure ( $\beta$ -Chinolincarbonsäure) als eine bei  $275^\circ$  schmelzende Verbindung erhalten worden.

Naphtochinoline  $C_{12}H_6N$  sind aus den beiden Amidonaphtalinen (durch Erhitzen derselben mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure) dargestellt worden. Das  $\alpha$ -Naphtochinolin schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $251^\circ$ , das  $\beta$ -Naphtochinolin schmilzt bei  $90^\circ$  und siedet oberhalb  $360^\circ$ . Bei der Oxydation liefern beide

zwei mit einander isomere Phenylpyridindicarbonsäuren  
 $C_{13}H_9NO_4 = C_6H_4(CO_2H).C_5H_3N.CO_2H$ .

Den beiden Naphtochinolininen isomer ist das dem Anthracen  
 in seiner Constitution entsprechende Acridin  $C_{13}H_9N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ | \\ N \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$ , welches im Steinkohlentheer vorkommt und bei  
 107° schmelzende Blättchen bildet.

Endlich ist das Anthrachinolin  $C_{17}H_{11}N$ , erhalten durch  
 Erhitzen des Alizarinblaus,  $C_{17}H_9NO_4$ , mit Zinkstaub, ein in bei  
 170° schmelzenden Tafeln krystallisirender Körper.

Im Harn der Hunde findet sich, namentlich bei Fütterung der  
 Thiere mit Fett oder mit Fleisch eine Kynurensäure genannte  
 Verbindung  $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$ , welche bei 258° schmelzende Nadeln  
 bildet und ihrer Constitution nach eine Oxychinolincarbonsäure ist.  
 Beim Schmelzen zersetzt sie sich in Kohlensäure und ein Oxychi-  
 nolin, Kynurin,  $C_9H_7NO + 3H_2O$ , welches nach der Entwässerung  
 bei 201° schmilzt.

### Alkaloide.

Wir gelangen nun zu einer grossen Klasse sehr wich-  
 tiger stickstoffhaltiger Stoffe, welche in manchen Pflanzen  
 vorkommen und in der Medicin wegen ihrer energischen  
 Wirkung auf den Organismus vielfache Anwendung erleiden.  
 Sie besitzen alle basischen Charakter, heissen daher orga-  
 nische Basen im engeren Sinne, oder Alkaloide. Ihre  
 Constitution ist meist noch nicht erschlossen, jedoch sind die  
 Mehrzahl von ihnen Derivate der Pyridinbasen.

Die Alkaloide sind fast sämmtlich in Wasser so gut  
 wie unlöslich, während sie mit Säuren lösliche Salze bilden.  
 Aus den Lösungen ihrer Salze werden sie durch Alkalien  
 und alkalische Carbonate in Freiheit gesetzt und als Alka-  
 loide gefällt. Die Fällbarkeit der Alkaloide wird durch die  
 Gegenwart von Weinsäure beeinträchtigt (Strychnin, Narcotin,  
 Cinchonin ausgenommen). In Alkohol sind sie alle löslich,  
 in Aether zum Theil. Aus ihren Lösungen in Säuren werden  
 sie auch durch Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kalium-  
 wismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure,  
 Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure gefällt (s. an-  
 organ. Chem. S. 350 und 351).

Sie werden in der Weise dargestellt, dass man die zerklei-  
 nerten Pflanzen mit angesäuertem Wasser auszieht und die Lösung,

wenn die Base flüchtig ist, nach Zusatz eines Alkalis destillirt, wenn die Base aber nicht flüchtig ist, wie in der überwiegenden Mehrzahl, mit einem Alkali versetzt und dadurch die freie Base fällt. Die gefällten Alkaloide müssen alsdann durch Wiederlösen in einer Säure, Umkrystallisiren des so entstandenen Salzes und Fällen durch ein Alkali gereinigt werden.

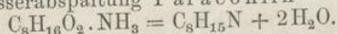
Einige wenige Alkaloide enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die anderen ausserdem noch Sauerstoff; die ersteren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die anderen meist feste, krystallisirende Körper.

**Coniin**, *Coninum*,  $C_8H_{17}N$ . Das Coniin findet sich fertig gebildet im Schierling (*Conium maculatum*) und wird aus dessen Samen durch Destillation mit Kalilauge gewonnen. Es ist eine farblose, bei  $168^\circ$  siedende Flüssigkeit von betäubendem Geruch und äusserst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in 100 Theilen Wasser, löst seinerseits in der Kälte etwas Wasser auf, nicht aber in der Wärme, weshalb feuchtes Coniin schon beim Erwärmen mit der Hand sich trübt, reagirt in wässriger Lösung stark alkalisch und neutralisirt starke Säuren vollkommen. Am Licht wird es bald braun und dickflüssig und zersetzt sich unter Ammoniakentwicklung. Durch oxydirende Mittel wird es in Buttersäure,  $C_4H_8O_2$ , übergeführt. Es coagulirt Eiweisslösung. Trockenes Salzsäuregas erzeugt anfangs purpurrothe, dann tiefblaue Färbung.

Es absorbirt Salpetrigsäuregas. Versetzt man mit salpetriger Säure gesättigtes Coniin mit Wasser, so scheidet sich Nitrosoconiin, Azoconydrin,  $C_8H_{16}N.NO$ , als hellgelbes Oel ab, welches durch Phosphorsäureanhydrid in Wasser, Stickstoff und Conylen,  $C_8H_{14}$ , zerfällt.

Das Coniin ist bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt worden, aber ein ihm äusserst ähnlicher Körper, das Paraconiin,  $C_8H_{15}N$ , ist aus Butyraldehyd und Ammoniak erhalten worden.

Normaler Butyraldehyd vereinigt sich nämlich in einem und in zwei Moleculen mit Ammoniak zu  $C_4H_8O.NH_3$  und  $C_8H_{16}O_2.NH_3$ , Dibutyraldin, und das letztere giebt bei der trockenen Destillation unter Wasserabspaltung Paraconiin



Das Coniin ist eine Imidbase, das letzte H am Stickstoff kann durch Kohlenwasserstoffreste ( $CH_3, C_2H_5$  etc.) vertreten werden, und die so erhaltene Base vereinigt sich owohl mit

Säuren als auch mit Chloriden, Bromiden etc. zu Ammoniumverbindungen.

Neben dem Coniin ist im Schierling ein Oxyconiin enthalten, Conydrin genannt,  $C_8H_{17}NO$ , eine bei  $121^\circ$  schmelzende, bei  $240^\circ$  siedende, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz mit schwach basischen Eigenschaften.

Das Coniin ist wahrscheinlich ein reducirtes Propylpyridin, d. h. Propylpyridin, in welchem durch Addition von  $6H$  die drei doppelten Bindungen zu einfachen gelöst sind.

**Nicotin**,  $C_{10}H_{14}N_2$ . Diese Base findet sich als äpfelsaures Salz in den Tabaksblättern und wird durch Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die verschiedenen Tabaksorten sind verschieden reich an Nicotin, ordinärer Tabak enthält 7—8 Proc., feinsten Havannatabak weniger als 2 Proc. Das Nicotin ist eine farblose, durchdringend nach Tabak riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, bei  $246^\circ$  siedend, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, bräunt und zersetzt sich an der Luft und ist sehr giftig. Es ist eine zweiwerthige tertiäre Base, sein Stickstoff enthält also keinen vertretbaren Wasserstoff mehr. Bei der Oxydation geht es in Nicotinsäure (Pyridincarbonsäure)  $C_5H_4N.CO_2H$  (bei  $224^\circ$  schmelzende Nadeln) über.

Es ist wahrscheinlich ein reducirtes Dipyridyl, d. h. Dipyridyl  $C_5H_4N.C_5H_4N$ , welches sechs H noch aufgenommen hat. Es sind zwei solcher Hexahydrodipyridyle  $C_{10}H_{14}N_2$  bekannt, beide aber dem Nicotin nur isomer.

**Sparteïn**,  $C_{15}H_{26}N_2$ , kommt im *Spartium scoparium* vor und ist ein farbloses, dickes, bitter schmeckendes Oel, siedet bei  $288^\circ$  und ist eine tertiäre zweiwerthige Base.

Noch weniger erforscht ist die Constitution der sehr complicirt zusammengesetzten Alkaloide, welche auch Sauerstoff enthalten. Nur bei einigen ist bekannt, dass der Sauerstoff in ihnen in der Form von Hydroxyl oder als CO enthalten ist.

**Opiumbasen.** Durch Einschnitte in die grünen Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) fließt ein weißer Milchsaft aus, welcher eingetrocknet das Opium bildet. Das Opium enthält (als mekonsaure und schwefelsaure Salze)

eine grosse Anzahl von Alkaloïden, von denen wir alle bis jetzt untersuchten zwar aufzählen, doch nur die wichtigsten näher betrachten werden. Im Opium ist hauptsächlich ein Alkaloïd von Wichtigkeit, welches seinen Werth bestimmt, das Morphin oder Morphiium.

Basen des Opiums:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	(Methylmorphin)
Codamin	$C_{20}H_{23}NO_4$	
Laudanin	$C_{20}H_{25}NO_4$	
Pseudomorphin	$C_{17}H_{17}NO_3$	
Thebain	$C_{19}H_{21}NO_3$	
Thebenin	$C_{19}H_{21}NO_3$	
Protopin	$C_{20}H_{19}NO_5$	
Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$	
Deuteropin	$C_{20}H_{21}NO_5$	
Cryptopin	$C_{21}H_{23}NO_5$	
Mekonidin	$C_{21}H_{23}NO_4$	
Laudanosin	$C_{21}H_{27}NO_4$	
Rhocadin	$C_{21}H_{21}NO_6$	
Rhocagenin	$C_{21}H_{21}NO_6$	
Narcotin	$C_{22}H_{29}NO_7$	
Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$	
Lanthopin	$C_{23}H_{25}NO_4$	(homolog mit Papaverin?).

**Morphin**, *Morphium*,  $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ . Zu seiner Darstellung wird das Opium mit Wasser ausgekocht, wodurch das Morphin in Verbindung mit einigen Säuren (namentlich Mekonsäure) gelöst und aus der Lösung, nachdem man einen Theil der Säuren durch Kalkmilch gefällt hat, durch Salmiak abgeschieden wird.

Das Morphiium wird durch Kalkauflösung zwar gefällt, wird aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst. Zu Alkalien verhält es sich in gleicher Weise, nur in Ammoniakflüssigkeit ist es unlöslich.

Es enthält nämlich das Morphiium wenigstens ein Hydroxyl (wahrscheinlich  $2OH$ ) und besitzt ausser seinen basischen Eigenschaften auch die eines Phenols. Seiner Phenolnatur dankt es seine leichte Löslichkeit in Alkalien und alkalischen Erden, ausserdem seine leichte Oxydirbarkeit.

Das Codeïn ist sein Methyläther.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löslich in 500 Thl. kochenden Wassers und in 40 Theilen Alkohol, in Aether unlöslich. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen, rhombischen Krystallen, welche ein Molecül Wasser enthalten,

verliert sein Krystallwasser beim Erwärmen, nachdem es geschmolzen ist, und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Seine Lösung dreht die Polarisationssebene nach links. Es wird durch Oxydationsmittel sehr leicht in Pseudomorphin  $C_{17}H_{17}NO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  übergeführt.

Es ist eine starke Base, seine Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich. Zu erwähnen sind das salzsaure Morphin,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$ , das essigsäure Morphin,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 + H_2O$ , das schwefelsäure Morphin,  $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$ , welche alle in feinen Nadeln krystallisiren.

Die Morphinsalze werden mit Salpetersäure übergossen erst roth, dann gelb, durch Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt. Die Lösung von Morphin in wenig concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure violett gefärbt.

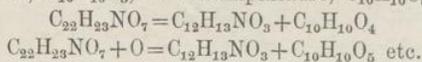
Im Morphin besitzt der Stickstoff keinen unvertretenen Wasserstoff mehr, es ist eine Nitrilbase.

Wird Morphin längere Zeit mit rauchender Salzsäure auf  $150^\circ$  erhitzt, so verwandelt es sich unter Abspaltung eines Molecüls Wasser in Apomorphin,  $C_{17}H_{17}NO_2$ . Das Apomorphin ist ein weisses Pulver, das sich an der Luft schnell grün färbt. Es wirkt stark brechennerregend.

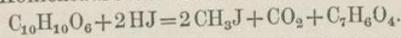
**Codein**,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , der Methyläther des Morphins, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, ist in Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei  $150^\circ$ . In höherer Temperatur zersetzt es sich. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsproducte. Es ist ebenfalls eine Nitrilbase.

**Narcotin**,  $C_{22}H_{23}NO_7$ , krystallisirt in bei  $176^\circ$  schmelzenden rhombischen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist eine schwache Base, seine Salze werden schon durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Beim Erhitzen mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure spaltet das Narcotin nach einander drei Methylgruppen ab. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Cotarnin,  $C_{12}H_{13}NO_3$ , und Meconin,  $C_{10}H_{10}O_4$ , beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure in Cotarnin und Opiansäure,  $C_{10}H_{10}O_5$ , und Hemipinsäure,  $C_{10}H_{10}O_6$ :



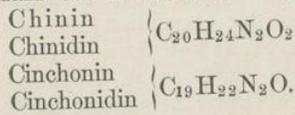
Die Hemipinsäure wird durch Jodwasserstoffsäure zersetzt in Methyljodid, Kohlensäure und Protocatechusäure,  $C_7H_6O_4$ :



Die Constitution der Hemipinsäure ist  $C_6H_2 \cdot (CO_2H)_2 \cdot (OCH_3)_2$ , die Opiansäure ist ein Aldehyd der Hemipinsäure,  $C_6H_2(OCH_3)_2 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CHO \end{matrix}$  und das Meconin das innere Anhydrid des von der Opiansäure sich herleitenden Alkohols  $C_6H_2(OCH_3)_2 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} O$ .

Die Opiumbasen sind im Opium hauptsächlich an eine eigenthümliche Säure gebunden, die Mekonsäure,  $C_7H_4O_7$ , welche mit  $3H_2O$  in farblosen rhombischen Tafeln krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich ist und dadurch charakterisirt ist, dass sie mit Eisenchlorid eine tiefrothe Lösung bildet. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zerfällt sie in Kohlensäure und Komensäure,  $C_6H_4O_5$ , welche harte, schwer lösliche Körner bildet und bei der Destillation ihrerseits in Kohlensäure und Pyromekonsäure,  $C_5H_4O_3$ , zerfällt.

**Chininbasen.** In der Rinde des Chinabaums kommt eine beträchtliche Anzahl von Alkaloiden vor; namentlich:



Chinin und Chinidin unterscheiden sich von den beiden anderen durch grössere Löslichkeit in Aether und geben auch mit Chlorwasser und Ammoniak eine grün gefärbte Lösung. Am wichtigsten ist das Chinin.

**Chinin, Chininum,**  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , wird durch verdünnte Schwefelsäure aus der Chinarinde ausgezogen, durch Natriumcarbonat gefällt und durch Lösen in Alkohol oder Aether und Krystallisirenlassen gereinigt. Es krystallisirt mit 3 Moleculen Wasser in seidenglänzenden Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen, von denen für medicinische Zwecke gewöhnlich das salzsaure oder das schwefelsaure Salz verwendet wird.

Salzsaures Chinin, *Chininum muriaticum*,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$

+ 2H<sub>2</sub>O, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die in 20 Theilen Wasser löslich sind.

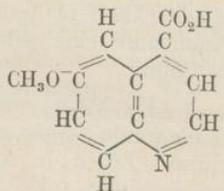
Schwefelsaures Chinin, *Chininum sulfuricum* (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 8H<sub>2</sub>O krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern und allmählich zu einem weissen Pulver zerfallen, indem sie 6 Molecüle ihres Krystallisationswassers verlieren. Es ist erst in 800 Theilen kalten Wassers löslich, leicht dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol.

Saures schwefelsaures Chinin, *Chininum bisulfuricum*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O, krystallisirt in an der Luft verwitternden glänzenden Nadeln, die in 10 Theilen Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau.

Valeriansaures Chinin, *Chininum valerianicum*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, durch Neutralisation einer weingeistigen Chininlösung mit Valeriansäure zu erhalten, bildet farblose, nach Valeriansäure riechende, bitter schmeckende Krystalle.

Gerbsaures Chinin, *Chininum tannicum*, ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, der durch Gerbsäurelösung in Chininsalzlösungen hervorgebracht wird, eigenthümlich riecht, bitter und adstringirend schmeckt und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist.

Das Chinin ist eine Nitrilbase. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Mit Kalilauge erhitzt liefert es Chinolin und dessen Homologe, welche mit den aus dem Steinkohlentheer und aus Dippel's Oel erhaltenen isomer, nicht identisch sind. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Pyridintricarbonsäure C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub>, durch Chromsäure dagegen wird es zu Chininsäure C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> oxydirt, einer bei 280° unter Zersetzung schmelzenden Substanz von der Constitution



Das Chinin wird namentlich als fiebertreibendes Mittel in der Medicin angewendet. Charakteristisch ist die grüne Färbung, welche es mit Chlorwasser und Ammoniak erzeugt.

Neben Chinin findet sich in manchen Chinarinden das Cinchonin, *Cinchoninum*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, welches ähnliche

Eigenschaften wie das Chinin besitzt, doch nicht in gleichem Maasse fiebertreibend wirkt. Es bildet weisse, glänzende, geruchlose Prismen von anfangs kaum wahrnehmbarem, hinterher aber bitterem Geschmack, ist sehr schwer in Wasser löslich und liefert bei der Oxydation Cinchoninsäure (Chinolinearbonsäure)  $C_{10}H_7NO_2$ , und Pyridintricarbonsäure,  $C_8H_5NO_6$ . Von seinen Salzen heben wir hervor:

Schwefelsaures Cinchonin, *Cinchoninum sulfuricum*  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ , welches weisse, glänzende, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle bildet.

Statt Chinin und Cinchonin enthalten manche Chinarinden das Chinidin und Cinchonidin. Das Chinidin oder Conchinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser und dreht die Polarisationssebene nach rechts. Es ist auch eine Nitrilbase. Das Cinchonidin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , krystallisirt wasserfrei und dreht in seinen Lösungen die Polarisationssebene nach links.

Wesentlich aus Dichinidin  $C_{40}H_{46}N_4O_3$  bestehend ist das amorphe officinelle Chinoidin, welches fast so stark wie reines Chinin fiebertreibend wirkt.

Ausser den erwähnten Basen hat man in den verschiedenen Chinarinden noch folgende Alkaloide aufgefunden:

Chinicin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , kommt neben Chinin vor und entsteht auch beim Erhitzen des sauren Chininsulfats. Die freie Base ist amorph. Es ist rechtsdrehend.

Chinamin  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , kommt namentlich in den südamerikanischen Chinarinden vor und bildet bei  $172^\circ$  schmelzende Prismen, deren Lösung rechtsdrehend ist. Neben ihm findet sich stets das gleich zusammengesetzte Conchinamin  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , bei  $121^\circ$  schmelzende Prismen bildend. Es ist ebenfalls rechtsdrehend.

Homochinin  $C_{19}H_{22}N_2O_2$ , namentlich in der *China cuprea* vorkommend, krystallisirt mit 1 oder 2  $H_2O$ , schmilzt bei  $177^\circ$  und ist linksdrehend.

Cinchotin  $C_{19}H_{24}N_2O$ , in den meisten Chinarinden vorkommend, schmilzt bei  $177^\circ$  und ist rechtsdrehend.

Hydrochinin  $C_{20}H_{26}N_2O_2$  und Hydrochinidin  $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  kommen beide neben Chinin und Chinidin vor und schmelzen bei  $167^\circ$ .

Ferner kommen in der Cuscorinde vor Cusconin und Aricin, beide  $C_{23}H_{26}N_2O_4$  zusammengesetzt und beide linksdrehend. Vom Cusconin ist das Sulfat, vom Aricin das Oxalat sehr schwer löslich.

In der Chinarinde kommt auch, theils an die Alkaloide, theils an Calcium gebunden, eine Säure vor, die Chinasäure,  $C_7H_{12}O_6$ , welche einbasisch ist, also nur ein Carboxyl enthält und der aromatischen Reihe angehört, demnach sich von einem vollständig reducirten Benzol ( $C_6H_{10}$ ) ableitet:  $C_6H_7(OH)_4COOH$ . Sie bildet farblose, rhombische, bei  $162^\circ$  schmelzende Prismen, ist in Wasser leicht löslich und dreht die Polarisationsebene nach links. Durch Oxydation liefert sie Chinon, durch Reduction Benzoësäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure ( $C_7H_6O_4$ ).

In der Chinarinde (und in der Tormentillwurzel) findet sich ausserdem die sog. Chinovasäure, dann ein Glycosid Chinovin oder Chinabitter, welches durch Säuren in einen Zucker und Chinovasäure zerfällt, endlich eine eigenthümliche Gerbsäure, die Chinagerbsäure, welche mit Eisenoxysalzen eine grüne Fällung erzeugt und durch den Sauerstoff der Luft in einen rothen Farbstoff, das Chinarothe, übergeht.

**Strychnin und Brucin.** In den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von *Strychnos nux vomica*), in den Ignatiusböhen (*Strychnos Ignatii*) und im Schlangenhölze (Wurzeln von *Strychnos colubrina*) kommen diese beiden Alkaloide vor.

**Strychnin, Strychninum,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ .** Es wird aus den Brechnüssen oder aus den Ignatiusböhen dargestellt, indem man dieselben mit kochendem Weingeist auszieht und nach Fällung der Beimengungen durch Bleioxyd, Strychnin und Brucin mit Magnesia ausfällt und beide durch kalten Alkohol trennt, welcher das Brucin allein löst. Das Strychnin krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, schmeckt sehr bitter, ist fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol, dagegen in gewöhnlichem Weingeist leicht löslich.

Es wird durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure violettblau, durch Salpetersäure, wenn es brucinfrei ist, nicht gefärbt. Es ist eine Nitrilbase und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen.

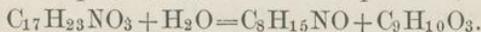
Es ist äusserst giftig (schon geringe Dosen davon bewirken Starrkrampf) und wird in der Medicin angewendet.

Von seinen Salzen erwähnen wir nur das salpetersaure Strychnin,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$ , welches farblose, seidenglänzende Nadeln von höchst bitterem Geschmack bildet und in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem Alkohol löslich ist.

**Brucin**,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ , krystallisirt mit 4 Molecülen Wasser in vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es schmeckt sehr bitter, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, doch leicht löslich in Alkohol. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt, auf Zusatz von Zinnchlorür wird aus der rothen Lösung ein violetter Niederschlag gefällt. Es wirkt weniger heftig wie Strychnin.

Atropin, *Atropinum*,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , findet sich in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) und im Stechapfel (*Datura stramonium*). Es krystallisirt in dünnen Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Aether sind, bei  $115^\circ$  schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Es schmeckt sehr bitter, ist äusserst giftig, geht aber unverändert in den Harn über. Es besitzt die Eigenthümlichkeit, die Pupille des Auges stark zu erweitern und wird deshalb in der Augenheilkunde angewendet. Seine Salze krystallisiren nicht.

Durch Kochen mit starken Basen oder Säuren zerlegt es sich in Tropin,  $C_8H_{15}NO$  und Tropasäure,  $C_9H_{10}O_3$ :



Andererseits liefern Tropin und Tropasäure, wenn sie mit sehr verdünnter Salzsäure längere Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt werden, wieder Atropin.

Schwefelsaures Atropin ( $C_{17}H_{23}NO_3$ ) $_2 \cdot H_2SO_4$ , weisses, bitter schmeckendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Hyoscyamin,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , ist der wirksame Bestandtheil des Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*). Es krystallisirt in weichen, feinen seidenglänzenden Krystallen, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei  $90^\circ$  und erweitert stark die Pupille. Es besitzt einen widrigen scharfen Geschmack, ist in reinem Zustande geruchlos, in unreinem Zustande jedoch von stark widrigem, betäubendem Geruch.

Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren spaltet es sich in Tropin,  $C_8H_{15}NO$ , und Tropasäure,  $C_9H_{10}O_3$ , liefert also dieselben Zersetzungsproducte wie das Atropin.

Das Hyoscyamin kommt auch in geringer Menge in der Tollkirsche und im Stechapfel neben Atropin vor, während im Bilsenkraut auch etwas Atropin neben Hyoscyamin sich findet. Dagegen kommt lediglich Hyoscyamin in *Duboisia myoporoides* vor.

**Aconitin**, *Aconitinum*, findet sich im Eisenhut (*Aconitum Napellus*) und bildet ein farbloses Pulver, ohne Geruch und von bitterem Geschmack, im Schlunde Kratzen erregend. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

**Veratrin**, *Veratrinum*,  $C_{37}H_{53}NO_{11}$ , findet sich in den Sabadillsamen (*Veratrum sabadilla*) und neben Jervin in der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*) und wird durch verdünnte Salzsäure daraus ausgezogen. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, die an der Luft verwittern und bei  $205^{\circ}$  schmelzen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es wirkt sehr giftig und die geringste Menge davon in die Nase gebracht, verursacht heftiges Niesen. Durch concentrirte Schwefelsäure färbt es sich erst gelb, dann carminroth. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich Oeltropfen bilden. Es bildet mit Säuren krystallisirende Salze.

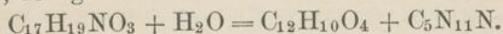
Jervin,  $C_{26}H_{43}NO_2 + 2H_2O$ , findet sich in der weissen Niesswurzel neben Veratrin und bildet farblose, in Wasser unlösliche Prismen. Es bildet mit Säuren meist sehr schwer lösliche Salze.

Berberin,  $C_{20}H_{17}NO_4$ , kommt in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und in der Columbowurzel vor. Es krystallisirt mit 5 Moleculen Wasser in feinen gelben Nadeln, die bei  $100^{\circ}$  das Krystallwasser verlieren, bei  $120^{\circ}$  schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Es ist in Wasser löslich. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Hydroberberin,  $C_{20}H_{21}NO_4$ , übergeführt.

Pilocarpin  $C_{11}H_{16}N_2O_2$  kommt neben Jaborin in den Pilocarpusblättern vor. Sein Chlorhydrat  $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$  bildet in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das Jaborin ist amorph und entsteht beim Erhitzen des Pilocarpins.

Piperin. Aus dem Pfeffer wird durch Kochen mit Alkohol das Piperin,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , ausgezogen, welches durch

Alkalien in Piperinsäure,  $C_{12}H_{10}O_4$ , und Piperidin,  $C_5H_{11}N$ , zerlegt wird:



Das Piperin bildet farblose Säulen, die bei  $100^\circ$  schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Piperinsäure,  $C_{12}H_{10}O_4$ , ist ein in Wasser unlöslicher, hellgelber, krystallinischer Körper, der beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure,  $C_7H_6O_4$ , liefert. Das Piperidin,  $C_5H_{11}N$ , ist eine farblose, bei  $106^\circ$  siedende, stark alkalische Flüssigkeit, welche mit Säuren gut krystallisierende Salze liefert. Der Stickstoff des Piperidins enthält noch ein vertretbares H, es ist also eine Imidbase,  $C_5H_{10}NH$ , und so sind Methylpiperidin,  $C_5H_{10}N(CH_3)$ , Aethylpiperidin, Benzoylpiperidin etc. dargestellt worden. Beim Erhitzen mit Brom liefert es Dibromoxyppyridin  $C_5H_3Br_2NO$ .

Ausser den angeführten Alkaloïden ist noch eine grosse Anzahl bekannt, von denen wir hier namhaft machen:

Eserin oder Physostigmin,  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ , ist eine in der Calabarbohne vorkommende, äusserst giftig wirkende Substanz, welche eine Contraction der Pupille bewirkt. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und zersetzt sich in Lösung sehr leicht an der Luft.

Sinapin,  $C_{16}H_{23}NO_5$ , ist im weissen Senfsamen als sulfocyan-saures Salz enthalten. Die freie Base lässt sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht darstellen. Das Sulfocyanat bildet feine, bei  $130^\circ$  schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit Alkalien zerlegt sich das Sinapin in Neurin,  $C_5H_{15}NO_2$ , und in Sinapinsäure,  $C_{11}H_{12}O_5$ .

Lycin,  $C_5H_{11}NO_2$ , in den Blättern von *Lycium barbarum*.

Pelletierin,  $C_8H_{13}NO$ , kommt in der Granatwurzel vor und ist eine bei  $195^\circ$  siedende, rechtsdrehende Flüssigkeit.

Curarin,  $C_{18}H_{35}N$ , im Curare, dem indianischen Pfeilgift, enthalten.

Harmalin,  $C_{13}H_{14}N_2O$ , in den Samen von *Peganum harmala*.

Harmin,  $C_{13}H_{12}N_2O$ ,

Cocaïn,  $C_{17}H_{21}NO_4$ , in den Cocablättern.

Colchicin,  $C_{17}H_{19}NO_5$ , in den Samen von *Colchicum*

*autumnale*, ein amorphes Pulver, welches stark Brechen erregend wirkt.

Corydalin,  $C_{18}H_{19}NO_4$ , in den Wurzeln von *Bulbocapnus caeus*.

Chelidonin,  $C_{19}H_{17}NO_4$ , in den Wurzeln von *Chelidonium majus*.

Emetin,  $C_{30}H_{46}N_2O_7$ , ist in der Brechwurzel (*Radix Ipecacuanhae*) enthalten. Es ist ein weisses, bei  $70^\circ$  schmelzendes, leicht zersetzbares, Brechen erregendes Pulver.

Ergotinin,  $C_{35}H_{40}N_4O_6$ , kommt im Mutterkorn neben einer amorphem Base vor und färbt sich namentlich in alkoholischer Lösung am Licht sehr rasch.

Solanin,  $C_{43}H_{71}NO_{16}$ , in den Kartoffelkeimen enthalten. Farblose, bitter schmeckende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei  $235^\circ$  schmelzen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Zucker und Solanidin,  $C_{25}H_{41}NO$ , welches feine seidenglänzende Nadeln bildet, über  $200^\circ$  schmilzt und schwer lösliche, gut krystallisirende Salze liefert.

In Leichen kommen mehrere noch nicht bekannte Alkaloïde vor, Ptomaine genannt, welche auch bei der Verwesung von Eiweissstoffen bei Luftabschluss entstehen und zum Theil fest, zum Theil flüssig sind.

#### Auffindung der Alkaloïde.

Die erwähnten Alkaloïde dienen häufig als Mittel zur Vergiftung und gehören deshalb zu den wichtigsten Untersuchungsobjecten bei gerichtlich chemischen Analysen. Um ihr Vorhandensein mit Sicherheit feststellen zu können, ist es unerlässlich, sie in völlig reinem Zustande abzuschneiden, da selbst geringe Verunreinigungen die charakteristischen Reactionen, welche die einzelnen Alkaloïde geben, trüben. Diese Abscheidung in reinem Zustande ist jedoch dadurch mit Schwierigkeiten verknüpft, dass sie gewöhnlich in kleinen Quantitäten mit sehr grossen Mengen anderer organischer Stoffe (Speisebrei, Mageninhalt etc.) vermischt sind.

Da die Alkaloïde meist leicht lösliche Salze bilden, so zieht man sie aus dem Gemisch der Stoffe, in welchem sie sich befinden, in der Form von Salzen aus. Man setzt zu dem Gemenge (Speise, Contenta etc.) das doppelte Gewicht reinen, starken Alkohol, setzt Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und digerirt einige Zeit bei mässiger Wärme. Nach dem Erkalten filtrirt man, wäscht den Rückstand mit Alkohol aus, dampft bei mässiger Temperatur

ein und trennt die dabei sich stets abscheidenden Beimengungen (Fett, Harz) durch abermalige Filtration durch ein benetztes Filter. Man dampft darauf bis zur Syrupconsistenz ein und zieht mit alkoholfreiem Aether das zurückgebliebene Fett und Harz völlig aus. Dabei lösen sich freilich Digitalin und Colchicin und auch kleine Mengen von Atropin, und es muss daher diese ätherische Lösung zur Prüfung auf diese Stoffe aufbewahrt werden. Wir wollen sie mit A bezeichnen.

Der in Aether unlösliche Rückstand, welcher das weinsaure Salz fast jeden Alkaloïds enthalten kann, wird nach Verjagung des Aethers mit Natronlauge versetzt, um die Alkaloïde in Freiheit zu setzen, und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Jetzt gehen mit Ausnahme von Morphiu, Narceïn, Curarin, Cantharidin, alle Alkaloïde in Lösung. Den Rückstand wollen wir mit B bezeichnen.

Den ätherischen Auszug verdunstet man. Bleibt kein Rückstand, so ist kein in Aether lösliches Alkaloïd vorhanden gewesen; bleibt ein flüssiger Rückstand, so ist Nicotin oder Coniïn vorhanden; ist endlich der Rückstand fest, so liegt eins oder mehrere der anderen Alkaloïde vor. Mit diesem Verdunstungsrückstand nimmt man nun folgende Reactionen vor, indem man stets einen sehr kleinen Theil auf ein Uhrglas bringt und ihn prüft.

1) Ein Körnchen übergiesst man mit ein Paar Tropfen Schwefelsäure: kirschrothe Färbung zeigt Veratrin an.

2) Tritt keine Rothfärbung ein, wird dagegen die Schwefelsäurelösung durch ein Stückchen rothen Kaliumchromats violett gefärbt, so ist Strychnin zugegen.

3) Ein anderes Körnchen des Rückstandes wird mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen, Rothfärbung, welche durch Erwärmen in Gelb übergeht und auf Zusatz von Zinnchlorür violett wird, zeigt Brucin an.

4) Ein Körnchen wird in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure hinzugefügt; Rothfärbung zeigt Narcotin an.

Nicotin und Coniïn, welche flüssig sind, unterscheiden sich schon durch den Geruch.

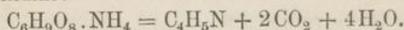
Im Rückstand B kann Morphiu vorhanden sein. Dieses wird mit Amylalkohol ausgezogen und der Auszug verdampft. Charakteristisch ist für dasselbe Rothfärbung durch concentrirte Salpetersäure.

Die Lösung A, welche namentlich Atropin enthalten kann, wird verdunstet und der Rückstand, falls er überhaupt ein Alkaloïd enthält, durch seine physiologische Wirkung auf Atropin (Erweiterung der Pupille) untersucht.

Für Atropin und Aconitin fehlt es an specifischen Erkennungsmitteln, sie werden hauptsächlich durch ihre physiologischen Wirkungen auf den Organismus erkannt.

## Pyrrol.

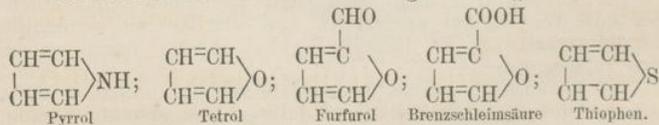
An die Besprechung des Pyridins nebst den wichtigen von ihm sich herleitenden Alkaloiden mag hier diejenige einer kleinen Körpergruppe von ähnlicher Constitution sich anschliessen, deren Hauptrepräsentant das Pyrrol,  $C_4H_5N$ , ist, eine bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen (Steinkohlen, Knochen) auftretende Verbindung. Das Pyrrol ist eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich ist. Trotzdem ist das Pyrrol keine eigentliche Base, wenigstens kann es aus seiner Lösung in Säuren durch Kochen vollständig entfernt werden. Es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn purpurroth, und kann daran leicht erkannt werden. An der Luft färbt es sich schnell braun, allmählich scheidet es eine rothe amorphe Substanz ab, das Pyrrolroth,  $C_{12}H_{14}N_2O$ . Pyrrol bildet sich ferner durch Destillation des schleim-sauren Ammoniums:



Durch Destillation der Schleimsäure für sich erhält man die Brenzschleimsäure,  $C_6H_4O_3$ , welche auch durch Kochen von Furfurol (s. unten) mit feuchtem Silberoxyd entsteht. Sie ist eine einbasische Säure, deren Ammoniumsalz beim Erhitzen Pyrrol liefert. Destillirt man Brenzschleimsäure mit überschüssigem Natronkalk, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung Tetrol oder Tetraphenol,  $C_4H_4O$ , eine bei  $32^\circ$  siedende, eigenthümlich riechende, farblose Flüssigkeit. Der Aldehyd der Brenzschleimsäure ist ebenfalls bekannt, es ist das Furfurol,  $C_6H_4O_2$ , welches durch Destillation von Kleie, Mehl, Sägespänen etc. mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Es verbindet sich mit sauren, schwefligsauren Alkalien und geht beim Kochen mit Silberoxyd in Brenzschleimsäure über.

Endlich gehört in diese Körperklasse das im Steinkohlen-theerbenzol in geringer Menge vorkommende Thiophen  $C_4H_4S$ , welches eine bei  $84^\circ$  siedende und in ihren Reactionen dem Benzol sehr ähnlich sich verhaltende Flüssigkeit ist.

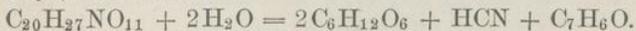
Die Constitution dieser Verbindungen ist folgende:



## Glycoside.

Wie bereits S. 165 erwähnt worden ist, sind die Glycoside in den Pflanzen vorkommende Verbindungen von Zucker (meist Traubenzucker) mit anderen Stoffen und zerfallen durch die Einwirkung von Fermenten, von Säuren und Alkalien in ihre Bestandtheile. Da die meisten Pflanzen solche Fermente enthalten, so findet dieser Zerfall der Glycoside in Zucker und den anderen Bestandtheil schon statt, wenn die zerkleinerten Pflanzen mit Wasser längere Zeit in Berührung bleiben. Wir haben bereits früher Gelegenheit gehabt, eine Anzahl Glycoside kennen zu lernen, so das Indican, welches eine Verbindung von Zucker mit Indigo ist, die Ruberythrinsäure, eine Verbindung von Zucker mit Alizarin, das Frangulin etc. An dieser Stelle sei nur eine kleine Zahl wichtigerer Glycoside noch erwähnt.

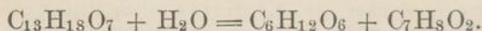
Amygdalin,  $C_{20}H_{27}NO_{11}$ , kommt in den bitteren Mandeln, in den Kirschlorbeerblättern, in den Kernen der Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen etc. vor und wird aus den entfetteten bitteren Mandeln durch Auskochen mit Weingeist gewonnen. Es bildet glänzende feine Krystallschuppen, die ohne Geruch und von schwach bitterem Geschmack sind und durch verdünnte Säuren oder durch das in den Mandeln enthaltene Emulsin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zerfallen:



Beim Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniakentwicklung in Amygdalinsäure,  $C_{20}H_{28}O_{13}$ , über (die CN Gruppe wird in die COOH Gruppe übergeführt).

Salicin,  $C_{13}H_{18}O_7$ , kommt in der Weidenrinde und in der Rinde mancher Pappelarten vor und bildet kleine glänzende, bitter schmeckende Prismen, die bei  $198^{\circ}$  schmelzen

und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Durch Fermente, z. B. das Emulsin, zerfällt es in Zucker und Salicylalkohol (Saligenin), durch verdünnte Säuren in Zucker und Saliretin, eine harzige, durch Zersetzung des Saligenins entstandene Substanz:



Coniferin,  $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ , findet sich im Cambialsaft der Coniferen und scheidet sich beim Eindampfen desselben auf  $\frac{1}{5}$  seines Volumens ab. Es bildet glänzende, an der Luft verwitternde Nadeln, schmilzt bei  $185^\circ$  und ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich. Durch Fermente spaltet es sich in Zucker und Coniferylalkohol,  $C_{10}H_{12}O_3$ , durch Oxydation wird es in Zuckervanillinsäure,  $C_{14}H_8O_9 + H_2O$ , übergeführt, ebenso wie der Coniferylalkohol selbst bei der Oxydation in Vanillin,  $C_8H_8O_3$ , und in Vanillinsäure,  $C_8H_8O_4$ , (Methylprotocatechualdehyd und Methylprotocatechusäure) verwandelt wird.

Aesculin,  $C_{16}H_{16}O_9 + 2H_2O$ , kommt namentlich in der Rosskastanie vor und bildet feine, schwach bitter schmeckende Prismen, die schwer in kaltem Wasser und Weingeist löslich sind, und deren Lösung hellblaue Fluorescenz besitzt. Durch verdünnte Säuren wird es in Zucker und Aesculetin,  $C_9H_8O_4$ , (s. S. 265) gespalten. Das Aesculetin,  $C_9H_8O_4 + H_2O$ , bildet farblose, in Wasser und Weingeist sehr schwer lösliche Nadeln, die beim Kochen mit Kalilauge sich zersetzen in Oxalsäure, Ameisensäure und Protocatechusäure.

Mit dem Aesculin gleiche Zusammensetzung besitzt das in der Rinde verschiedener Daphnearten vorkommende Daphnin, das bei der Zersetzung durch Säuren oder Fermente das dem Aesculetin isomere Daphnetin liefert.

Phloridzin,  $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ , kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäume vor und bildet feine, seidenglänzende, bitter schmeckende Prismen, die leicht in heissem Wasser und in Weingeist sich lösen. Es liefert bei der Zersetzung neben Zucker Phloretin,  $C_{12}H_{14}O_6$ , welches in kleinen Blättchen krystallisiert und durch Alkalien in Phloroglucin,  $C_6H_6O_3$ , und Phloretinsäure,  $C_6H_{10}O_3$ , zerfällt.

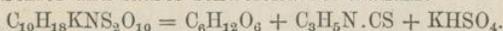
Quercitrin,  $C_{30}H_{38}O_{20}$ , kommt namentlich in der Rinde von *Quercus tinctoria* vor und ist ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches mit Säuren in Isodulcit und in Quercetin,  $C_{24}H_{16}O_{11}$ , zerfällt. Letzteres, welches auch im Thee, in der Rinde des Apfelbaumes und in anderen Pflanzen vorkommt, ist ein gelbes Pulver, sublimiert in gelben Nadeln, ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und zerfällt beim Schmelzen mit Kaliumhydrat

in Phloroglucin und Quercetinsäure,  $C_{18}H_{12}O_9$ , eine in feinen Prismen krystallisirende Substanz, welche bei weiterer Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat in mehrere andere Säuren zersetzt wird.

Hesperidin,  $C_{32}H_{26}O_{12}$ , kommt in den unreifen Orangen vor und bildet feine, bei  $245^\circ$  schmelzende Nadeln. Es spaltet sich durch Säuren in Zucker und Hesperetin,  $C_{16}H_{14}O_6$ , welches bei  $223^\circ$  schmilzt und durch Kalilauge in Phloroglucin und Hesperetinsäure,  $C_{10}H_{10}O_4$ , zersetzt wird.

Arbutin,  $C_{25}H_{34}O_{14}$ , kommt in den Blättern der Bärentraube vor und bildet farblose, bei  $170^\circ$  schmelzende Nadeln, die durch Emulsin in Zucker, Hydrochinon und Methylhydrochinon zerfallen.

Myronsäure,  $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$ , ist als Kaliumsalz im schwarzen Senfsamen enthalten, bildet kleine seidenglänzende Nadeln und zerfällt durch das im Senfsamen enthaltene Ferment Myrosin in Zucker, Senföl und saures schwefelsaures Kalium:



Convovulin,  $C_{31}H_{50}O_{16}$ , ist in der Jalapawurzel enthalten und ist eine amorphe, bei  $150^\circ$  schmelzende Masse, die durch Fermente in Zucker und Convovulinol,  $C_{13}H_{24}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  zerfällt. Neben Convovulin kommt in derselben Wurzel das Jalapin,  $C_{34}H_{56}O_{16}$ , vor, welches in Zucker und Jalapinol,  $C_{16}H_{30}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ , zerfällt.

Saponin,  $C_{32}H_{54}O_{18}$ , kommt ausser in vielen anderen Pflanzen in der Seifenwurzel vor und ist ein weisses Pulver, dessen Staub heftiges Niesen bewirkt und dessen Lösung selbst bei grosser Verdünnung wie Seifenwasser schäumt. Es zerfällt in Zucker und Sapogenin,  $C_{14}H_{22}O_2$ .

Helleborin,  $C_{36}H_{42}O_6$ , in *Helleborus viridis*, und Helleboretin,  $C_{26}H_{44}O_{15}$ , in *Helleborus niger* vorkommend, krystallisiren in Nadeln, wirken narkotisch und zerfallen in Zucker und Helleboresin,  $C_{30}H_{38}O_4$ , bez. Helleboretin,  $C_{14}H_{20}O_3$ .

Glycyrrhizin,  $C_{44}H_{63}NO_{18}$  in der Süssholzwurzel als Ammoniumsalz enthalten, ist ein weisses Pulver, welches durch Säuren in Zucker und harzartiges Glycyrrhetin zerfällt.

Digitalin, der wirksame Stoff in *Digitalis purpurea*, bildet kleine farblose Krystalle, ist sehr wenig in Wasser, leicht in heissem Weingeist und Chloroform löslich und zerfällt durch verdünnte Säuren in Zucker und amorphes Digitalretin. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder Phosphorsäure färbt es sich schön grün.

### Farbstoffe.

Von den in der Natur vorkommenden Farbstoffen haben wir einige wichtige, deren Constitution genau bekannt ist, und die auch schon synthetisch dargestellt worden sind, bereits erwähnt, so das Indigblau und das Alizarin. Die Farbstoffe sind sowohl thierischen wie pflanzlichen Ursprungs, im letzteren Falle sind sie meist nicht fertig gebildet, sondern mit einer Zuckerart gleichsam als Aether verbunden, und entstehen erst durch Gährung oder durch die Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien. Die in den Pflanzen selbst vorkommenden Stoffe sind demnach Glycoside und heissen, wenn der mit dem Zucker verbundene Stoff ein Farbstoff ist, Chromogene.

Die Farbstoffe gehören sämmtlich der aromatischen Reihe an, besitzen im Allgemeinen schwach saure Eigenschaften, sie lösen sich in Alkalien mit eigenthümlicher Farbe, welche jedoch gewöhnlich nicht die des freien Farbstoffs ist, mit Metalloxyden, namentlich Bleioxyd, Zinnoxid, Eisenoxyd und Thonerde geben sie unlösliche Verbindungen, auch mit der Thierfaser, zuweilen sogar mit der Pflanzenfaser verbinden sie sich. Das Färben von Stoffen beruht dann darauf, dass das Gewebe (die Thier- oder Pflanzenfaser) für sich oder mit der Lösung von essigsaurer Thonerde, Bleioxyd etc. imprägnirt, den gelösten Farbstoff an sich zieht und die unlösliche Verbindung in sich erzeugt.

Ist diese auf der Faser erzeugte Farbstoffverbindung auch in Säuren und Alkalien unlöslich, dann heisst die Farbe echt, im anderen Falle unecht, und man sieht leicht, dass je nach der grösseren oder geringeren Löslichkeit der Farbstoffe in Säuren und Alkalien die verschiedensten Abstufungen zwischen echt und unecht existiren müssen.

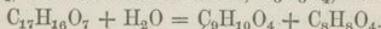
Durch oxydirende Mittel werden die Farbstoffe zerstört. Das Ozon der Luft, besser Chlor, zerstört fast alle Farbstoffe, sie werden durch Chlor oder dem Sonnenlicht ausgesetzt gebleicht (Chorbleiche, Rasenbleiche).

Auch auf künstlichem Wege hat man viele Farbstoffe erzeugt, welche in der Natur nicht vorkommen, wir erinnern nur an die Anilinfarbstoffe, die Azofarbstoffe, das Eosin, das Naphtalingelb etc.

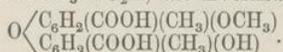
Die meisten Flechten enthalten untereinander homologe Körper, welche anhydridartige Verbindungen von Säuren sind. Das Zersetzungsproduct derselben ist meist das Orcin,  $C_7H_8O_2$  (s. S. 244), welches seinerseits mit Ammoniak das Flechtenroth, Orcein, erzeugt. So ist in der *Rocella tinctoria* die sogenannte Orsellensäure,  $C_{16}H_{14}O_7$ , enthalten, deren Salze mit Wasser gekocht die Orsellinsäure,  $C_8H_8O_4$ , liefern. Die Orsellinsäure zerfällt ihrerseits in Orcin,  $C_7H_8O_2$ , und Kohlensäure.

Da nun die Constitution des Orcins  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (OH)_2$  ist, so ist die der Orsellinsäure  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (OH)_2 \cdot CO_2H$  und die der Orsellensäure als des Anhydrides der Orsellinsäure:  $O \left\langle \begin{array}{l} C_6H_2(CO_2H)(CH_3)OH \\ C_6H_2(CO_2H)(CH_3)OH \end{array} \right.$

In der *Evernia prunastri* kommt eine Säure vor, die Everninsäure,  $C_{17}H_{16}O_7$ , welche durch Kochen mit Alkalien in Everninsäure,  $C_9H_{10}O_4$ , und Orsellinsäure,  $C_8H_8O_4$ , zerfällt:



Die Everninsäure ist Methylorsellinsäure und hat die Constitution  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot CO_2H$ , die Eversäure also:



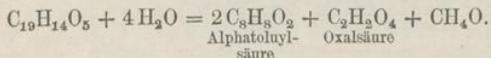
In sehr vielen Flechten (*Cladonia*-, *Evernia*-, *Parmelia*- und *Usnea*-Arten) kommt die Usninsäure,  $C_{15}H_{15}O_7$ , vor, deren letztes Zersetzungsproduct das Betaorcin,  $C_8H_{10}O_2$ , ist.

In der *Rocella fuciformis* kommt eine Säure vor, die Erythrinsäure,  $C_{20}H_{22}O_{10}$ , welche durch Kochen mit Alkalien zerfällt in Orsellinsäure,  $C_8H_8O_4$ , und Picroerythrin,  $C_{12}H_{16}O_7$ , welches seinerseits durch anhaltendes Kochen mit Alkalien sich zerlegt in Kohlensäure, Orcin und Erythrit,  $C_4H_{10}O_4$  (s. S. 144).

Die Picroerythrinsäure ist also die Erythritverbindung der Orsellinsäure und die Erythrinsäure deren Anhydrid.

Alle diese Flechtensäuren (Orsellensäure, Eversäure, Usninsäure, Erythrinsäure) sind krystallisirende Körper, mit Ausnahme der Eversäure färben sie sich durch Chlorkalk und an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak roth. Das Orcin ist bei ihnen allen Endproduct der Einwirkung von Alkalien.

Im Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) ist die Vulpinsäure,  $C_{19}H_{14}O_5$ , enthalten, welche beim Kochen mit Barythydrat zerfällt in Alphatoluylsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (s. S. 255), Oxalsäure und Methylalkohol:



Sie bildet mit den Alkalien und Erdalkalien gelbe oder orange gefärbte in Wasser lösliche Salze.

Im Campecheholz (*Haematoxylon campechianum*) kommt das Hämatoxylin,  $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ , vor und kann durch Wasser

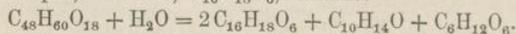
ausgezogen werden. Es bildet gelbe, durchsichtige, süsslich schmekkende Prismen, die in Alkalien mit purpurrother Farbe sich lösen. Seine Lösung in Ammoniak oxydirt sich an der Luft sehr rasch und verwandelt sich in das Ammoniumsalz eines rothen Farbstoffs, Hämatein,  $C_{16}H_{10}O_5$ . Die Lösung wird immer dunkler roth und man kann durch Essigsäure das Hämatein fällen.

Im Sandelholz ist das Santalin,  $C_{16}H_{14}O_5$ , enthalten, welches in rothen mikroskopischen Krystallen auskrystallisirt und in Alkalien mit violetter Farbe sich löst.

Im Fernambukholz ist das Brasilin,  $C_{16}H_{14}O_5$ , enthalten, hellgelbe, in ganz reinem Zustande fast farblose Prismen, die beim Stehen an der Luft sich gelb, schliesslich rothgelb färben und in verdünnter Natronlauge mit schön carminrother Farbe sich lösen. Durch Säuren wird die alkalische Lösung entfärbt. Durch Salpetersäure wird es zu Trinitroresorcin oxydirt, und bei der trockenen Destillation liefert es reichlich Resorcin. In alkalischer Lösung oxydirt es sich an der Luft zu Brasilein,  $C_{16}H_{12}O_5$ , welches silberglänzende Blättchen bildet und in Alkalien mit purpurrother Farbe löslich ist.

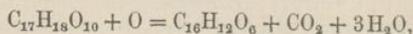
Der Safflor (Blüthen von *Carthamus tinctorius*) enthält einen gelben Farbstoff und einen rothen, das Carthamin,  $C_{14}H_{16}O_7$ , ein dunkelrothes, grün schillerndes Pulver, in Alkalien mit gelbrother Farbe löslich und in dieser Lösung leicht veränderlich. Es liefert mit Kaliumhydrat geschmolzen Protocatechusäure,  $C_6H_3(CO_2H)(OH)_2$ .

Im Safran (*Crocus sativus*) kommt ein orangerother Stoff, Polychroit genannt,  $C_{48}H_{60}O_{18}$ , vor, welcher durch Säuren in Zucker, ein sauerstoffhaltiges Oel,  $C_{10}H_{14}O$ , und einen roth gefärbten Körper, Crocin,  $C_{16}H_{18}O_6$ , zerfällt:



In der Curcuma kommt ein gelber Farbstoff vor, Curcumin,  $C_{10}H_{10}O_3$ , welcher bei  $165^\circ$  schmelzende Krystalle bildet und in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit braunrother Farbe sich löst. Mit Curcumin gelb gefärbtes Papier wird daher alkalisch reagirende Flüssigkeiten braunroth, nach dem Trocknen violett. Durch Säuren wird es wieder gelb. Wird ein solches Papier mit Borsäurelösung befeuchtet und getrocknet, so wird es orangeroth, und diese Farbe wird durch Säuren nicht verändert, durch verdünnte Alkalien aber blau.

In der Cochenille, dem Weibchen des Insects *Coccus cacti*, kommt der rothe Farbstoff Carminsäure,  $C_{17}H_{18}O_{10}$ , vor, welcher durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt in Carminroth,  $C_{11}H_{12}O_7$ , und einen Körper  $C_6H_{10}O_3$  (eine Zuckerart), mit concentrirter Schwefelsäure bei  $150^\circ$  unter Kohlensäureentwicklung und gleichzeitiger Oxydation sich in Ruficoccin,  $C_{16}H_{12}O_6$ , verwandelt:



und mit Salpetersäure gekocht die Nitrococcussäure  $C_8H_5(NO_2)_3O_3$  liefert.

Die Nitrococcussäure ist die dreifach nitrirte Kresotinsäure,  $C_8H_5O_3$ , ihre Constitution ist also:  $C_6(NO_2)_3(CH_3)(OH)CO_2H$ .

Der am meisten verbreitete Farbstoff ist das die Blätter der Pflanze grün färbende Chlorophyll, Blattgrün. Es ist sehr unbeständig und geht sehr leicht in einen gelben Farbstoff über.

### Bitterstoffe.

An die Flechten und Farbstoffe schliessen sich die sog. Bitterstoffe eng an. Ihren Namen haben sie von ihrem intensiv bitteren Geschmack erhalten, und es werden zu ihnen häufig eine Anzahl der zu den Glycosiden gehörenden Verbindungen gezählt. Sie sind das wirksame Princip einer Reihe medicinisch wichtiger Pflanzen.

Aloïn,  $C_{15}H_{16}O_7$ , der wirksame Bestandtheil der Aloë, bildet kleine, farblose, süsslich bitter schmeckende Krystalle mit verschiedenem Wassergehalt. Es wird leicht amorph. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert es Chrysaminsäure (Tetranitrochryszin, vgl. S. 290),  $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2(OH)_2$ , goldgelbe, schwer lösliche Blättchen, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Alorcinsäure,  $C_9H_{10}O_3 + H_2O$ , feine, bei  $115^\circ$  schmelzende Nadeln, ausserdem Orcin, Paroxybenzoesäure und Oxalsäure.

Santonin, *Santoninum*,  $C_{15}H_{18}O_3$ , im Wurmsamen enthalten, bildet farblose, perlgänzende Blättchen, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind und bei  $170^\circ$  schmelzen. Es ist das Anhydrid der Santoninsäure,  $C_{15}H_{20}O_4$ , in welche es sehr leicht durch Basen übergeführt wird. Von solchen santoninsauren Salzen ist das santoninsaure Natrium, *Natrum santonicum*,  $C_{15}H_{19}NaO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ , zu erwähnen, farblose, rhombische Krystalle, aus welchen auf Zusatz von Säuren die sehr leicht wieder in Santonin übergehende Santoninsäure gewonnen werden kann. Sowohl das Santonin als das santoninsaure Natrium färben sich beim Stehen am Licht gelb.

Picrotoxin,  $C_{12}H_{14}O_5$ , in den Kokkelskörnern enthalten, bildet glänzende, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Es reducirt alkalische Kupferlösung.

Cetrarin, Cetrarsäure,  $C_{14}H_{16}O_8$ , im isländischen Moos enthalten, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die auch in Alkalien und alkalischen Carbonaten mit gelber Farbe sich lösen.

Quassiin,  $C_{10}H_{12}O_3$ , der bittere Bestandtheil des Quassiaholzes, bildet farblose, äusserst bitter schmeckende Blättchen, die wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind.

Absynthin ( $C_{20}H_{28}O_4$ ?) ist ein aus dem Wermuth (*Artemisia Absinthium*) darstellbarer, höchst bitter schmeckender und nach Wermuth riechender Stoff.

Ein grosser Theil der hierher gehörenden Stoffe ist unter den Glycosiden besprochen worden.

Den Bitterstoffen nahe verwandt sind die sog. scharfen Stoffe:

Cantharidin,  $C_{10}H_{12}O_4$ , ist der in den spanischen Fliegen enthaltene wirksame Stoff, krystallisirt in farblosen, bei  $218^\circ$  schmelzenden Säulen, ist in reinem Zustande in Wasser unlöslich und erzeugt auf die Haut gebracht Blasen.

Kossin,  $C_{26}H_{22}O_5$ , der wirksame Stoff des Kosso, ist ein eigenthümlich riechendes, bitter und kratzend schmeckendes, gelblich gefärbtes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien.

Betulin,  $C_{36}H_{60}O_3$ , in der Birkenrinde enthalten, bildet lange, dünne, bei  $251^\circ$  schmelzende Prismen und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether.

Carotin,  $C_{48}H_{74}O$ , ist in den gelben Rüben enthalten und zwar in mikroskopischen Krystallen in den Rübenzellen abgelagert. Es bedingt die Färbung der Rüben und bildet rothbraune Würfel, die bei  $168^\circ$  schmelzen und nicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind.

Chrysin,  $C_{15}H_{10}O_4$ , ist in den Pappelknospen enthalten und bildet bei  $275^\circ$  schmelzende hellgelbe Tafeln. Es ist nicht in Wasser, schwer in Weingeist und Aether, leichter in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich.

Ostruthin,  $C_{28}H_{34}O_4$ , in der Wurzel von *Imperatoria ostruthium* enthalten, bildet farblose, bei  $115^\circ$  schmelzende Nadeln. Seine weingeistige Lösung fluorescirt blau. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe.

Peucedanin,  $C_{16}H_{16}O_4$ , in der Wurzel von *Peucedanum officinale* enthalten, bildet farblose, bei  $76^\circ$  schmelzende Prismen. Durch weingeistige Kalilauge und durch concentrirte Salzsäure zersetzt es sich zu Oreosolon,  $C_{14}H_{12}O_4$ , welches in bei  $177^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Cascarillin,  $C_{12}H_{16}O_4$ , in der Cascarillrinde enthalten, bildet farblose, sehr bitter schmeckende Prismen, die bei  $205^\circ$  schmelzen und schwer in Wasser, leicht in heissem Weingeist löslich sind.

Columbin,  $C_{21}H_{22}O_7$ , in der Columbowurzel enthalten, bildet farblose, bitter schmeckende Prismen.

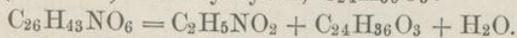
Smilacin,  $C_{18}H_{30}O_6$ , in der Sassaparille enthalten, bildet farblose Prismen, die auch in heissem Wasser wenig löslich sind (zu einer stark schäumenden, widrig schmeckenden Flüssigkeit).

### Gallenstoffe.

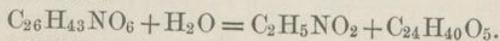
Wir gehen nun zur Beschreibung der wichtigsten den thierischen Organismus zusammensetzenden Theile über, wollen aber die Eigenschaften und Metamorphosen einiger in ihnen vorkommenden Stoffe vorausschicken.

Die Galle besteht der Hauptmasse nach aus den Kalium- und Natriumsalzen zweier Säuren, der Glycocholsäure und der Taurocholsäure.

Glycocholsäure,  $C_{26}H_{43}NO_6$ , bildet feine, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche süß schmecken und schwach sauer reagiren. Sie ist eine einbasische Säure. Wird sie mit Zuckerlösung und darauf mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so giebt sie eine tief purpurrothe Lösung. Mit verdünnten Säuren gekocht, spaltet sie sich in Glycocoll oder Amidoessigsäure  $CH_2(NH_2)CO_2H$  (s. S. 102) und Dyslysin,  $C_{24}H_{36}O_3$ :

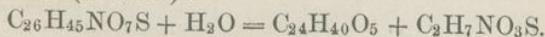


Das Dyslysin ist ein in Wasser unlöslicher, amorpher Körper. Wird dagegen die Glycocholsäure mit verdünnten Alkalien gekocht, so spaltet sie sich in Glycocoll und Cholsäure,  $C_{24}H_{40}O_5$ :



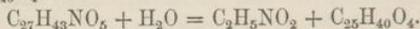
Die Cholsäure krystallisirt mit  $2\frac{1}{2}H_2O$  in farblosen, glasglänzenden Quadratoctaëdern, welche in Wasser unlöslich sind.

Taurocholsäure,  $C_{26}H_{45}NO_7S$ , bildet farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln, die in Lösung die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts drehen und beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Säuren zersetzt werden in Cholsäure,  $C_{24}H_{40}O_5$ , und Taurin,  $C_2H_7NO_3S$  (s. S. 85):



Diese beiden Säuren, die Glycocholsäure und die Taurocholsäure, sind in wechselndem Verhältniss zu einander in der Galle fast aller Thiere enthalten. Nur in der Schweinegalle kommen zwei davon verschiedene Säuren vor, die Hyoglycocholsäure und die Hyotaurocholsäure.

Die Hyoglycocholsäure,  $C_{27}H_{43}NO_5$ , bildet eine farblose amorphe Masse, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Ihre Salze (die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die anderen nicht) schmecken bitter. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt sie in Glycocoll,  $C_2H_5NO_2$ , und Hyocholsäure,  $C_{25}H_{40}O_4$ :



Die Hyocholsäure bildet warzenförmige in Wasser unlösliche Krystalle.

Die Hyotaurocholsäure,  $C_{27}H_{45}NSO_6$ , ist nur in geringer Menge in der Schweinegalle enthalten. Sie zerfällt durch Alkalien in Taurin,  $C_2H_7NSO_3$ , und Hyocholsäure,  $C_{25}H_{40}O_4$ .

Ausser den beiden Säuren ist als Bestandtheil der Galle noch das Cholesterin zu erwähnen. Das Cholesterin,  $C_{26}H_{44}O$ , findet sich ausserdem noch im Blut, im Gehirn, im Eigelb, und ist in der Galle zuweilen in so bedeutender Quantität enthalten, dass es sich in knollenartigen Massen darin absetzt (Gallensteine). Ebenso bildet es einen Hauptbestandtheil des Wollfetts. Auch in den Pflanzen ist sein Vorkommen nachgewiesen worden. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder seidenglänzenden Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$ , die bei  $145^\circ$  schmelzen und bei  $360^\circ$  sieden. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Es ist ein Alkohol, bildet ein Chlorid,  $C_{26}H_{43}Cl$ , Aether etc.

In der Galle kommen auch Farbstoffe vor, welchen die Galle ihre eigenthümliche Farbe (goldroth beim Menschen, grasgrün bei den Pflanzenfressern) verdankt. Bilirubin,  $C_{16}H_{18}N_2O_5$ , ein hellrothes, an der Luft sich braun färbendes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. In Alkalien ist es sehr leicht mit orangerother Farbe löslich, bei sehr grosser Verdünnung mit gelber Farbe. Bei Icterus bewirkt es die Gelbfärbung der Haut. Durch Sauerstoffabsorption wird es grün gefärbt, weshalb die goldrothe Farbe der Galle beim Stehen an der Luft in grün übergeht. Es verwandelt sich nämlich das Bilirubin in Biliverdin,  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ , ein schwarzgrünes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver, welches durch Schwefligsäureanhydrid gelb gefärbt wird. Sowohl das Bilirubin wie das Biliverdin geben in alkalischer Lösung mit gewöhnlicher Salpetersäure (welche stets salpetrige Säure enthält) versetzt eine charakteristische Farbenreaction; die Lösung

wird erst grün, dann blau, dann violett, rubinroth, schliesslich schmutzig gelb.

In den Gallensteinen ist in kleiner Menge Bilifuscin,  $C_{16}H_{20}N_2O_4$ , enthalten, welches eine fast schwarze, spröde, glänzende Masse ist. Ausserdem sind noch in untergeordneter Menge als Gallenfarbstoffe aufgefunden worden: Biliprasin,  $C_{16}H_{22}N_2O_6$ , eine glänzende, fast schwarze Masse und Bilihumin, ein schwarzbraunes Pulver, welches auch aus den anderen Gallenfarbstoffen beim Stehen der alkalischen Lösung derselben an der Luft sich bildet.

### Proteinstoffe.

Im Thier- und Pflanzenorganismus kommt eine Anzahl sehr hoch constituirter Körper, theils in fester Form, theils gelöst, vor, welche grosse Verwandtschaft mit einander besitzen und daher unter dem Namen Proteinkörper oder Eiweissstoffe zusammengefasst werden. Alle enthalten sie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Die verschiedenen Arten unterscheiden sich auch in ihrer Zusammensetzung, doch sind diese Unterschiede so gering, dass unsere Bestimmungsmethoden nicht mehr ausreichen, um ihre Zusammensetzung auch nur in einer empirischen chemischen Formel geben zu können.

In den Pflanzen sind sie nur in geringerer Quantität enthalten, hier treten sie gegen die Kohlenhydrate zurück; dagegen bilden sie im Thierreich die Hauptmenge der organischen Bestandtheile. Gleichwohl entstehen sie lediglich im Organismus der Pflanzen und werden in dem thierischen Organismus, dem sie durch die Pflanzennahrung zugeführt werden, nur assimilirt und weiter verändert.

Sie kommen entweder gelöst vor (in den pflanzlichen und thierischen Flüssigkeiten), oder ungelöst in weichem, feuchtem Zustande, und zwar als organisirte Gebilde, oder amorph (als Gerinseln in Flüssigkeiten). Ihre Lösung im Pflanzen- und Thierkörper wird durch die Gegenwart geringer Menge von Basen oder Säuren oder auch von Salzen bewirkt. Aus dieser Lösung können sie durch Kochen, durch Alkalien, Säuren, verschiedene Salze, niedergeschlagen werden und bilden alsdann meist amorphe, flockige, weiche, geruch- und geschmacklose, in getrocknetem Zustande durchscheinende spröde Massen. In reinem Wasser sind sie unlöslich, in verdünnten Alkalien löslich. Sie sind ausser-

ordentlich leicht veränderlich, schon durch das Fällen aus einer Lösung und durch das Wiederlösen werden sie in geringem Maasse zersetzt. In feuchtem Zustande aufbewahrt, erleiden sie schnell tiefgreifende Zersetzung, sie faulen, und liefern eine grosse Menge minder hoch constituirter Stoffe (Kohlensäure, flüchtige Fettsäuren, Fette, Milchsäure, Ammoniak, Aminbasen, Ammoniumsulfid, Leucin, Tyrosin). Faulende Eiweissstoffe theilen ihre chemische Bewegung auch manchen anderen Stoffen mit, sie wirken als Fermente, sind Gährungserreger. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure werden sie in Leucin ( $C_6H_{13}NO_2$ ), Tyrosin,  $C_9H_{11}NO_3$ , Asparaginsäure,  $C_4H_7NO_4$ , und eine der Asparaginsäure homologe Säure, die Glutaminsäure,  $C_5H_9NO_4$ , gespalten.

Das **Tyrosin**,  $C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4(OH).C_3H_3(NH_2)COOH$ , ist ein Zersetzungsproduct der Eiweissstoffe und findet sich daher in fauligen thierischen Flüssigkeiten, in faulem Käse etc. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich ist. Es ist eine Aminsäure und verbindet sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Daher löst es sich in Alkalien und verdünnten Säuren leicht auf. Mit Salpetersäure giebt es ein Nitroderivat  $C_6H_3(NO_2)(OH).C_2H_3(NH_2)COOH$ , mit Schwefelsäure Sulfonsäuren.

Man erkennt Eiweissstoffe an folgenden Reactionen:

Conc. Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen stark gelb (Xanthoproteinreaction).

Mit Mercurinitrat  $[Hg(NO_3)_2]$  gekocht und darauf mit einer Spur salpetriger Säure versetzt, werden sie roth gefärbt (Millon's Reaction).

Durch conc. Schwefelsäure werden sie auf Zusatz von Zuckerrösung anfangs roth, dann violettroth gefärbt.

Mit concentrirter Salzsäure, worin sie sich in der Hitze lösen, längere Zeit gekocht, geben sie eine intensiv violettblaue Lösung.

In Kalilauge gelöst werden sie auf Zusatz von Kupferlösung violettroth gefärbt.

Mit dem sauren Magensaft bei 30—40° digerirt, gehen alle Albumine in Lösung, sie erzeugen die sog. Peptone, welche nichts anderes als ein Gemenge von Leucin, Tyrosin etc. sind, also keine Eiweissstoffe mehr.

Man unterscheidet vier Gattungen von Proteinstoffen, jedoch sind die Unterschiede nur sehr unbedeutend:

1) Albumine, Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin, Globulin.

Sie werden durch Erwärmen ihrer Lösung auf 60—70° niedergeschlagen (coagulirt).

2) Caseine, Thiercasein, Pflanzencasein (Legumine).

Sie werden durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) zum Gerinnen gebracht.

3) **Fibrine**, Blutfibrin, Muskelfibrin (*Myosin*), Kleberstoffe.

Sie werden unlöslich, sobald sie den Organismus verlassen.

4) **Proteide**, Hämoglobin, Vitellin.

Sie werden durch verschiedene Agentien in Albumine und andere Stoffe gespalten.

**Albumine.** Die Albumine kommen 1) in den Pflanzensäften vor und können aus den getrockneten Pflanzen durch kaltes Wasser ausgezogen werden. Sie kommen 2) im Weissen der Vogeleier, in den thierischen Ernährungsflüssigkeiten, im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in den serösen Flüssigkeiten, in den Gewebssäften, im thierischen Samen und in der Milch vor. In allen Fällen befinden sie sich durch den Salzgehalt der Flüssigkeiten in Lösung und können durch Zusatz von vielem Wasser abgeschieden werden.

Bei 60° werden Albuminlösungen trübe und bei 75° scheidet sich alles Albumin in weissen Flocken aus.

Bei Gegenwart geringer Mengen von Säuren oder Salzen genügt eine niedrigere Temperatur, dagegen ist bei Anwesenheit geringer Mengen von Alkalien höhere Temperatur erforderlich zur Coagulation. Stark alkalische und stark saure Albuminlösungen gerinnen nicht in der Hitze.

Bei der Gerinnung wird Schwefelwasserstoff frei. Geronnenes Albumin ist unlöslich in Wasser.

Wird eine Albuminlösung mit einer Säure (z. B. Salzsäure von 0.2 Proc.) stark angesäuert, so verliert sie ihre Fähigkeit, beim Erhitzen zu coaguliren, gerinnt jedoch beim Neutralisiren mit einer Base. Die Lösung enthält nämlich sog. Acidalbumin.

Wird coagulirtes Eiweiss mit conc. Kalilauge versetzt, so erhält man eine feste elastische Gallerte, die beim Auswaschen bis zur constanten Zusammensetzung Alkali verliert. Dieses Albumin ist Alkalialbumin genannt worden; es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, die Lösung bleibt aber nach dem Erkalten klar. Im Thier- und Pflanzenorganismus sind viele Albumine als Alkalialbumine enthalten.

Eine besondere Modification von Albumin ist das hauptsächlich in der Krystalllinse des Auges enthaltene und daher

Krystallin genannte Eiweiss, Es kommt auch in untergeordneter Menge im Eierweiss, im Chylus etc. vor und heisst auch Globulin. Es wird aus seiner Lösung durch Einleiten von Kohlensäure als weisses Pulver gefällt.

Dem Albumin ähnliche Stoffe sind ausserdem Paralbumin, in hydropischen Ovarien enthalten, welches durch Kochen nur unvollständig gefällt wird. Es ist löslich in Wasser.

Pancreatin, im Pancreassaft enthalten,

Ptyalin, im Speichel enthalten,

Diastase, in keimenden Gerstensamen enthalten.

Die drei letzteren bewirken die Umwandlung von Stärke in Zucker.

**Caseine.** Die Caseine sind Alkalialbuminate, welche durch Alkohol, Metallsalze und Säuren fällbar sind. Die reinen Lösungen gerinnen nicht beim Kochen, wohl aber nach Zusatz von Calciumchlorid, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat. Die natürlichen Lösungen (Milch) gerinnen allmählich beim Stehen an der Luft, weil in der Lösung Milchsäure (aus dem Milchzucker) entsteht. Sie gerinnen ferner durch Kälberlab, wahrscheinlich in Folge eines im Lab enthaltenen Ferments.

Das thierische Casein ist hauptsächlich in der Milch enthalten, das Pflanzencasein (Legumin) hauptsächlich in den Leguminosen und Mandeln.

**Fibrine.** Im Blut, im Chylus, in der Lymphe und in manchen serösen Exsudaten enthalten. Das Blut gerinnt nach dem Verlassen des thierischen Organismus, und das Gerinsel ist das Fibrin. Beim Schlagen des Blutes mit einem Glasstabe scheidet es sich faserig aus. Es bildet eine weisse, zähe, amorphe Masse.

Im Blut ist kein Fibrin enthalten, es entsteht erst durch Vereinigung von Paraglobulin und Fibrinogen. Das Paraglobulin ist hauptsächlich in den rothen Blutkörperchen enthalten, diffundirt aus diesen in die Blutflüssigkeit (Plasma) und ist noch nach der Gerinnung des Blutes in der zurückbleibenden Flüssigkeit (Serum) enthalten, weil es in überwiegender Menge vorhanden ist. Es wird durch Einleiten von Kohlensäure in seine Lösung gefällt und ist dem Globulin sehr ähnlich.

Das Fibrinogen ist eine klebrige, durch Kohlensäure aus seinen Lösungen schwer ausfällbare Masse, die beim Zusammentreffen mit Paraglobulin sofort gerinnt, Fibrin erzeugt.

In den Muskeln ist eine Flüssigkeit enthalten (Muskelplasma), welche nach dem Tode durch Gerinnung erstarrt (Tottenstarre). Der so abgeschiedene unlösliche Körper heisst Myosin oder Fleischfibrin.

Der dem Fibrin analoge Pflanzenstoff heisst Kleber. Er wird durch Auskneten von Weizenmehl in einem dünnen Seidengewebe, durch dessen Poren alles Stärkemehl hindurchgeht, gewonnen. Er bildet dann eine klebrige, nach dem Trocknen hornartige, spröde Masse und ist ein Gemenge mehrerer Stoffe (Glutencasein, Glutenfibrin, Mucedin und Gliadin).

**Proteide.** Das Blut verdankt seine rothe Farbe einem in den Blutkörperchen enthaltenen rothen Farbstoff, welcher in mikroskopisch kleinen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann und Hämoglobin heisst. Das Hämoglobin krystallisirt mit Krystallwasser, welches es beim Liegen an der Luft allmählich verliert, und löst sich in Wasser zu einer rothen Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen mit Alkohol ein rostfarbener Niederschlag ab, welcher beim Auswaschen mit säurehaltigem Weingeist farblos wird und nun nichts anderes als Albumin ist. Der im säurehaltigen Weingeist sich lösende Farbstoff heisst Hämatin.

Das Hämatin enthält Eisen. Beim Erhitzen zersetzt es sich und nach dem Glühen an der Luft hinterlässt es einen Rückstand von reinem Eisenoxyd. Seine Zusammensetzung ist  $C_{34}H_{34}N_4O_5Fe$ .

Das Hämoglobin vermittelt im Blute die Aufnahme von Gasen. Es absorbirt begierig Sauerstoff und entlässt ihn wieder, sobald man durch seine Lösung ein anderes Gas (z. B. Kohlensäure) anhaltend hindurchleitet. Ozonhaltigen Stoffen entzieht es das Ozon, welches es wie gewöhnlichen Sauerstoff wieder entlässt. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird es heller, durch Aufnahme von Kohlensäure dunkler roth gefärbt. Es ist daher sauerstoffhaltiges Blut (Arterienblut) hellroth, kohlensäurehaltiges Blut (Venenblut) dunkelroth gefärbt.

Mit Kohlenoxyd verbindet es sich zu einer krystallisirenden blaurothen Verbindung, die haltbarer als Sauerstoff-

Hämoglobin ist. Ebenso verbindet es sich mit Stickstoffoxyd und mit Blausäure zu Verbindungen, die noch haltbarer sind als Kohlenoxyd-Hämoglobin.

Daher sind die drei erwähnten Verbindungen (CO, NO, HCN) starke Gifte und bewirken den Tod, weil sie das Hämoglobin unfähig machen, Sauerstoff aufzunehmen.

Das Zersetzungsproduct des Hämoglobins, das Hämatin, bildet ein blauschwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Alkalien, Ammoniak und verdünnten Säuren lösliches Pulver, welches mit Salzsäure eine krystallisirbare, für die Nachweisung von Blut charakteristische Verbindung eingeht.

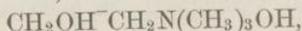
Bringt man auf den Objectträger eines Mikroskops ein Stückchen eingetrockneten Blutes, setzt ein Körnchen Kochsalz hinzu, bedeckt beides mit einer Glasplatte, lässt darauf das Pulver von einem Tropfen Eisessig durchdringen und erwärmt den Objectträger über der Lampe, bis die Essigsäure Blasen zu werfen beginnt, so beobachtet man nach dem Erkalten der Masse unter dem Mikroskope, dass das ganze Sehfeld mit kleinen schwarzen Krystallen sich anfüllt.

Das Spectrum einer Hämoglobinlösung zeigt Absorptionsstreifen, und zwar sind dieselben verschieden für Sauerstoff-, Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Hämoglobin.

Im Dotter der Eier ist ein Stoff enthalten, welcher neben den allen Albuminaten gemeinsamen Stoffen (C, H, N, O, S) noch Phosphor enthält, das Vitellin. Durch warmen Alkohol zersetzt es sich in sich ausscheidendes Albumin und gelöst bleibendes Lecithin, welches allen Phosphor des Vitellins enthält.

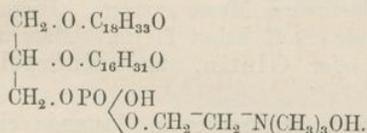
Das Lecithin,  $C_{42}H_{84}NPO_9$ , ist ein eigenthümliches Glycerid. Es bildet eine krystallinische, in Alkohol leicht lösliche Masse, die durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Basen zerfällt in Oelsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , Palmitinsäure,  $C_{16}H_{32}O_2$ , Neurin,  $C_5H_{15}NO_2$ , und Glycerinphosphorsäure,  $C_3H_7O_2 \cdot H_2PO_4$  (s. S. 122).

Das Neurin, welches künstlich durch Erhitzen von Trimethylamin,  $(CH_3)_3N$ , mit Glycolchlorhydrin,  $CH_2(OH)CH_2Cl$ , erhalten werden kann, besitzt die Constitution:



und ist eine Ammoniumbase, deren Stickstoff mit drei Methylgruppen, einem Hydroxyl und dem einwerthigen Rest des Glycols (Glycol minus OH) verbunden ist. Es krystallisirt in feinen, zerfliesslichen Krystallnadeln, die stark basische Eigenschaften zeigen, aus der Luft Kohlensäure anziehen und beim Kochen in Trimethylamin und Glycol zerfallen. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze. Durch Oxydation wird es in Oxyneurin,  $C_5H_{13}NO_3$ , verwandelt, welches in den Runkelrüben (*Beta vulgaris*) vorkommt und auch Betaïn genannt worden ist. Künstlich wird dieses durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure  $CH_2ClCOOH$ , erhalten. Seine Constitution ist demnach  $COOHCH_2N(CH_3)_3OH$ . Es bildet grosse, zerfliessliche Krystalle mit basischen Eigenschaften.

Aus den erwähnten Thatsachen lässt sich die Constitution des Lecithins herleiten. Es ist Glycerin, in welchem 2H durch den Oelsäure- und Palmitinsäurerest vertreten sind, das dritte H durch den Phosphorsäurerest, in welchem wiederum ein H durch den Neurinrest ausgetauscht ist, also:



Die Zusammensetzung der verschiedenen Proteinstoffe kann, wie oben erwähnt, nur in Procentzahlen gegeben werden, nicht in chemischen Formeln. Wir wollen einige hier aufführen:

Eierweiss	Blutalbumin	Pflanzenalbumin	Blutfibrin	Pflanzenfibrin
C = 53.4%	53.0%	53.4%	52.6%	53.4%
H = 7.0%	7.1%	7.1%	7.0%	7.1%
N = 15.6%	15.6%	15.6%	17.4%	15.6%
O = 22.4%	23.1%	23.0%	21.8%	22.8%
S = 1.6%	1.2%	0.9%	1.2%	1.1%

Milchcasein	Leguminosencasein	Mandelcasein	Hämoglobin
C = 53.6%	51.5%	50.8%	53.8%
H = 7.1%	7.0%	6.7%	7.3%
N = 15.7%	16.8%	18.4%	16.1%
O = 22.6%	24.3%	23.7%	21.9%
S = 1.0%	0.4%	0.4%	0.5%

Fe = 0.4%

An die Albumine schliesst sich eine Reihe stickstoff-

haltiger Stoffe an, welche aus den eigentlichen Proteinstoffen entstanden, mit diesen noch grosse Aehnlichkeit besitzen, sich jedoch durch einen erheblich geringeren Kohlenstoffgehalt von ihnen unterscheiden. Sie besitzen den gemeinschaftlichen Namen **Albuminoide**.

In den Zellen und Geweben geht bei manchen pathologischen Zuständen eine eigenthümliche Veränderung vor sich, die Gewebe erlangen eine wachsartige Consistenz und werden hart. Alsdann bildet sich ein Stoff, der durch Jod allein rothbraun, durch Jod nach Benetzung mit concentrirter Schwefelsäure grün oder blau gefärbt wird. Wegen dieser der des Stärkemehls (*Amylum*) ähnlichen Reaction hat man diesen Stoff *Amyloïd* genannt. Es ist eine farblose, zerbröckelnde Masse, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es geht schwer in Fäulniss über.

Die thierischen Bindegewebe bilden bei längerem Kochen mit Wasser eine klare Lösung, welche beim Erkalten zu einer weichen, elastischen Masse erstarrt. Dieser beim Erkalten gelatinirende Stoff heisst **Leim**. Man unterscheidet Knochenleim oder **Glutin**, und Knorpelleim oder **Chondrin**.

Das **Glutin** ist in trockenem Zustande eine farblose, durchsichtige, spröde Masse, welche in Wasser aufquillt und sich (bei 40°) mit Wasser imbibirt, ohne sich zu lösen. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine dünnflüssige Lösung, die beim Erkalten gelatinirt. Durch oft wiederholtes Kochen mit Wasser, schneller mit verdünnten Säuren, und beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Gefässen auf 140° verliert es die Fähigkeit beim Erkalten zu gelatiniren.

Aus seiner Lösung wird es durch Alkohol und durch Gerbsäure gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt (neben anderen Zersetzungsproducten entstehen hauptsächlich **Glycocoll** und **Leucin**). In feuchtem Zustande geht es leicht in Fäulniss über.

Das **Chondrin** ist dem **Glutin** sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dass es durch verdünnte Säuren, durch Eisen-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze aus seinen Lösungen gefällt wird, und dass es bei der Zersetzung

mit concentrirter Schwefelsäure nur Leucin, kein Glycocol giebt. Concentrirte Salzsäure zersetzt es gleichfalls, es entsteht dabei unter Anderem ein gährungsfähiger Zucker, Chondroglycose.

Die hornartigen Gewebe (die Haare, Wolle, Federn, Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner, Epidermis, Epithelium) enthalten als Hauptbestandtheil Hornstoff oder Keratin. Das Keratin bildet mit Wasser keinen Leim, löst sich aber damit bei 150° digerirt auf und gelatinirt nicht nach dem Erkalten.

Haare und Wolle enthalten viel Schwefel (ca. 5 Proc.), davon einen Theil so lose gebunden, dass sie ihn an Blei oder Silber abzugeben vermögen (Schwarzfärben der Haare mit einem Bleikamm).

Mucin oder Schleimstoff, in Speichel, Schleim, Galle, Synovia, Harn, Samen, Fäces und in den Drüsen enthalten, bildet eine farblose, undurchsichtige, flockige Masse, die nach dem Trocknen spröde und hornartig wird. Es ist unlöslich in Wasser, quillt aber darin stark auf. In verdünnter Kochsalzlösung löslich. Die Lösung ist fadenziehend und schäumt nach dem Umschütteln. Es enthält keinen Schwefel.

Endlich ist noch zu erwähnen das Elastin, das elastische Gewebe der Bindegewebsformen, welches in feuchtem Zustande sehr elastisch ist, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in trockenem Zustande hart und spröde, mit Wasser aufquellend. Beim Kochen mit Schwefelsäure giebt es Leucin, kein Tyrosin.

An die Albuminoide reiht sich noch das Seidenfibrin an, welches Hauptbestandtheil der Seide ist. Es ist eine weisse, glänzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und concentrirten Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Leucin und Tyrosin, Glycocol und Zucker.

Bekanntlich besteht der wesentliche Unterschied zwischen Pflanzen- und Thierleben darin, dass die ersteren aus einfacheren Verbindungen, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak etc., welche sie aus der Luft und dem Boden aufnehmen, die hochconstituirten Verbindungen zusammensetzen, während

die Thiere die von den Pflanzen aufgebauten Verbindungen aufnehmen und sie durch den Lebensprocess wieder zu den ursprünglichen einfachen Verbindungen zersetzen. Das Pflanzenleben ist ein synthetischer und Reductionsprocess (die Pflanzen athmen vorwiegend Kohlensäure ein und Sauerstoff aus), das Thierleben dagegen ist ein analytischer und Oxydationsprocess (die Thiere athmen Sauerstoff ein und Kohlensäure aus).

---

## Anhang.

---

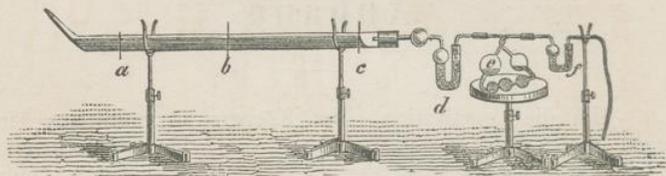
Um die Constitution eines Körpers zu ermitteln, sind zwei Wege dem Chemiker gegeben, die beide gewöhnlich zugleich eingeschlagen werden. Man sucht entweder einen complicirt zusammengesetzten Körper durch einfache Reactionen in einfachere Stoffe, deren innerer Bau bekannt ist, zu zerlegen, oder man stellt aus den einfacheren Körpern die complicirteren dar. Der erste Weg ist der analytische, der zweite der synthetische. Wir wollen beide beschreiben, jedoch die Methode zur Bestimmung der procentischen Zusammensetzung und der Grösse eines Molecüls vorausschicken.

### Ermittelung der Zusammensetzung einer organischen Substanz.

Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets in einer Operation bestimmt. Man verbrennt, wie wir bereits in der Einleitung bemerkt haben, den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser. Zu diesem Zwecke dienen vorzüglich zwei sauerstoffreiche und ihren Sauerstoff leicht abgebende Substanzen, das Kupferoxyd,  $\text{CuO}$ , und das Bleichromat,  $\text{PbCrO}_4$ , oder eine Mischung beider. Die Verbrennung geschieht in einer 60–70 Cm. langen Röhre von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 1). Man zieht die Glasröhre an einem Ende zu einer Spitze aus, die man in stumpfem Winkel aufwärts biegt und zuschmelzt, beschickt die Röhre bis zur Hälfte mit frisch ausgeglühtem, ganz trockenem Kupferoxyd (oder Bleichromat) (bis *b*), fügt die genau gewogene Substanz hinzu und mischt sie mit dem Kupferoxyd mittelst eines Messingstabes, welcher an einem Ende spiralförmig gewunden ist. Darauf füllt man die Röhre vollständig mit Kupferoxyd, verbindet mit ihr durch einen gut schliessenden Kork eine U-förmig gebogene, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (*d*), welche das durch die Verbrennung

entstehende Wasser aufnehmen soll, und verbindet endlich mit der Chlorcalciumröhre einen eigenthümlich construirten Kugelapparat (*e*), welcher zur Absorption der Kohlensäure mit ziemlich concentrirter Kalilauge gefüllt ist und in einem kleinen, mit Kalistückchen gefüllten U-förmigen Röhrchen (*f*) abschliesst, das die letzten Spuren der Kohlensäure sowohl, als auch die durch den Gasstrom aus der Kalilauge mitgerissene Feuchtigkeit aufzunehmen bestimmt ist.

Fig. 1.



Durch leises Aufklopfen erzeugt man in der Verbrennungsröhre eine Gasse zum Entweichen der gasförmigen Verbrennungsproducte. Man legt die Röhre dann in den eigens dazu construirten Verbrennungssofen, der jetzt gewöhnlich mit Gas geheizt wird.

Fig. 1 stellt die zur Analyse vorbereitete Verbrennungsröhre, Fig. 2 den ganzen Apparat dar.

Bis *a* ist reines Kupferoxyd.

Von *a*—*b* die Mischung von Kupferoxyd und Substanz.

Von *b*—*c* wieder reines Kupferoxyd.

*d* ist das Chlorcalciumrohr.

*e* der mit Kalilauge gefüllte Kugelapparat.

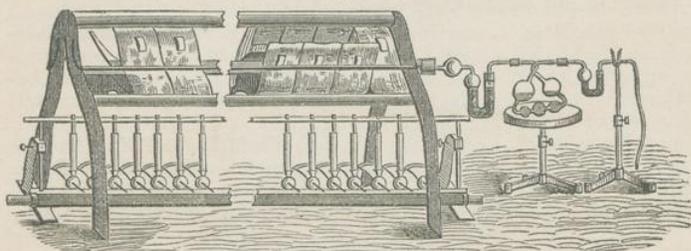
*f* das mit festem Kaliumhydrat gefüllte Rohr.

Sowohl das Chlorcalciumrohr als auch der Kohlensäure-Absorptionsapparat werden vor der Verbrennung genau gewogen.

Man leitet nun die Verbrennung so, dass man bei *c* anfangend und allmählich nach hinten fortschreitend die Röhre zur Rothgluth bringt und an dem Einsteigen der Gasblasen in *e* den Gang der Operation beobachtet. Wenn die Verbrennung beendet ist, so steigt die Kalilauge in die dem Chlorcalciumrohr zunächst liegende Kugel zurück. Man löscht alsdann die Flammen, bricht die zugeschmolzene Spitze des Verbrennungsröhrs ab, saugt einige Zeit Luft durch den Apparat, um alle im Rohr befindliche Kohlensäure und alles Wasser in die Absorptionsapparate zu schaffen, nimmt die einzelnen Theile aus einander und wägt das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wieder. Die Gewichts-differenz zwischen den beiden Wägungen des Chlorcalciumrohrs giebt die Menge des Wassers, des Kaliapparats die Menge der Kohlensäure, welche aus dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff der zu untersuchenden Substanz entstanden sind, an.

Die Menge des gefundenen Wassers verhält sich zu der des Wasserstoffs wie  $H_2O:H_2$ , also wie 18:2 oder 9:1, der Wasserstoff beträgt  $\frac{1}{9}$  des Wassers; die Menge der gefundenen Kohlensäure verhält sich zu der des Kohlenstoffs wie  $CO_2:C$ , also wie 44:12, oder 11:3, der Kohlenstoff beträgt  $\frac{3}{11}$  der Kohlensäure.

Fig. 2.



Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so ändert man das Verfahren nur dahin ab, dass man die Substanz in ein kleines Glaskügelchen (Fig. 3) durch Erwärmen desselben und Eintauchen seiner Spitze in die Flüssigkeit bringt, die Verbrennungsröhre bis *a* der Fig. 1 mit Kupferoxyd beschickt, die Glaskügelchen mit der Substanz hineinwirft und die Röhre dann mit Kupferoxyd völlig anfüllt. Im Uebrigen wird die Operation geleitet, wie oben beschrieben ist.

Fig. 3.

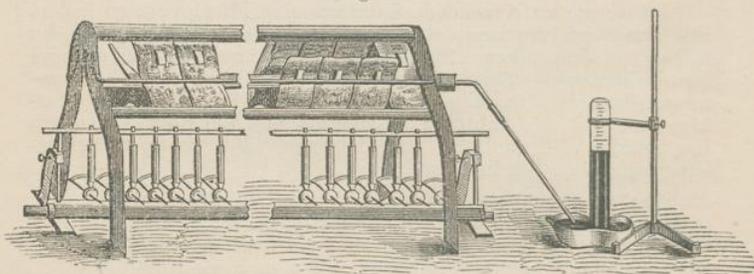
Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Stickstoff, so wird durch den Sauerstoff des Kupferoxyds ein Theil des Stickstoffs in Stickstoffoxyd  $NO$  übergeführt, welches von Kalilauge ebenso wie Kohlensäure absorbirt wird und daher die Bestimmung der Kohlensäure unmöglich machen würde, wenn das Stickstoffoxyd nicht wieder in Stickstoff übergeführt würde. Dies geschieht durch metallisches Kupfer. In der Rothgluth nämlich besitzt das Kupfer die Fähigkeit, dem Stickstoffoxyd den Sauerstoff zu entziehen.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen wird daher die Röhre nicht vollständig mit Kupferoxyd gefüllt, sondern man lässt etwa 10 cm freien Raum, schiebt alsdann eine vorher im Wasserstoffstrome ausgeglühte Kupferspirale hinein und leitet sonst die Operation wie gewöhnlich.

Wenn man eine Substanz zu verbrennen hat, welche Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor enthält, so darf man nicht mit Kupferoxyd glühen, sondern mit Bleichromat, und auch dann müssen die ersten drei oder vier Gasflammen des Ofens klein gehalten werden, damit die Röhre am vorderen Ende nicht zum vollen Glühen gelangt.

Bestimmung des Stickstoffs. In den meisten Fällen kann der Stickstoff einer organischen Substanz in Ammoniak übergeführt werden (ausgenommen sind alle Nitrokörper und einige aromatische Amide). Man glüht alsdann die Substanz in ähnlicher Weise, wie es bei der Verbrennung geschieht, mit Natronkalk (einem Gemenge gleicher Theile Natriumhydrat und Kalk) in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, lässt das entwickelte Ammoniak durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure absorbirt werden, und bestimmt das so gebildete Ammoniumchlorid in der Form von Ammoniumplatinchlorid  $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ . Ist der Stickstoff dagegen als Nitrogruppe in der Substanz enthalten, so wird er in der Weise bestimmt, dass man die Substanz wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrennt, jedoch mit der Abweichung, dass man vor dem Einfüllen des Kupferoxyds eine 5 Cm lange Schicht reinen Natriumbicarbonats in die Röhre bringt, alsdann das Kupferoxyd und die zu untersuchende Substanz und schliesslich die Kupferspirale. An das vordere, offene

Fig. 4.



Ende der Röhre schliesst sich luftdicht befestigt ein Gasleitungsrohr an (Fig. 4), welches in einer Quecksilberwanne unter Quecksilber taucht und in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte und umgestülpte Röhre hineinragt. Ueber das Quecksilber der graduirten Röhre bringt man eine Schicht Kalilauge. Man leitet die Operation so, dass man zuerst am hinteren Ende der Verbrennungsröhre beginnt, einen Theil des Natriumbicarbonats zum Glühen bringt (welches dadurch in Natriumcarbonat und freie Kohlensäure zersetzt wird) und zwar so lange glüht, bis alle atmosphärische Luft aus der Röhre verdrängt ist. Man erkennt dies daran, dass die aus dem Gasleitungsrohr aufsteigenden Blasen vollständig von Kalilauge absorbirt werden. Alsdann bringt man die Kupferspirale und das Kupferoxyd, allmählich nach hinten fortschreitend, zum vollen Glühen. Die entweichenden Gase werden nunmehr in der graduirten Röhre aufgefangen. Am Schlusse der Operation glüht man wieder das Natriumbicarbonat stärker,

bis alle Gasblasen von der Kalilauge absorbirt werden. Ueber dem Quecksilber befindet sich jetzt nur Stickstoffgas. Man stellt nach beendeter Verbrennung das graduirte Rohr in Wasser und bestimmt aus dem gefundenen Volum des Stickstoffs mit Berücksichtigung seiner Temperatur und der in ihm enthaltenen Feuchtigkeit sein Gewicht.

Die Formel für die Berechnung des Gewichtes des Stickstoffs aus dem gefundenen Volumen ist folgende:

$$P = \frac{0.001256 \times V \times (B-f)}{760 \times (1 + 0.00367t)}$$

P ist das zu berechnende Gewicht des Stickstoffs

V ist das gefundene Volumen in Cubikcentimetern

B ist der beobachtete Barometerstand

f ist die Tension des Wasserdampfes für die Temperatur t

t ist die Temperatur bei der Beobachtung

0.001256 ist das Gewicht eines cem Stickstoff bei 0° C. und 760 mm Barometerstand

760 ist Normalbarometerstand

0.00367 ist der Ausdehnungscoefficient der Gase für je einen Grad Celsius.

Chlor, Brom und Jod werden entweder so bestimmt, dass man die zu untersuchende Substanz mit reinem Aetzkalk (gebranntem Marmor) in einer Verbrennungsröhre glüht, den Kalk in Wasser vertheilt, mit Salpetersäure schwach ansäuert und aus der filtrirten Lösung mit Silbernitrat die Halogene fällt und als Silberchlorid etc. bestimmt; oder man schliesst die Substanz mit ihrem 20–30-fachen Volum concentrirter Salpetersäure und einer abgewogenen Menge festen Silbernitrats in eine Röhre ein, welche man auf 100–200° mehrere Stunden lang erhitzt. Dadurch wird die Substanz vollständig oxydirt, und alles Halogen ist an Silber gebunden, in unlöslicher Form abgeschieden und zur Bestimmung geeignet.

Schwefel und Phosphor werden in der Weise bestimmt, dass man die zu untersuchende Substanz mit einem Gemenge von 4 Theilen Natriumcarbonat und 1 Theile Kaliumnitrat in einer Verbrennungsröhre glüht, wodurch die Schwefelverbindung zu Natriumsulfat und die Phosphorverbindung zu Natriumphosphat zersetzt wird. Die Schwefelsäure des Sulfats fällt man mit Bariumchlorid, die Phosphorsäure des Phosphats mit Magnesiumsulfat und Ammoniak. Oder man schliesst die Substanz mit ihrem 20–30-fachen Volum concentrirter Salpetersäure ein und erhitzt sie auf 100–200°. Dadurch wird der Schwefel zu Schwefelsäure, der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, welche dann nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden.

Andere Bestandtheile organischer Verbindungen werden nach Zerstörung der organischen Substanz nach den üblichen Methoden der analytischen Chemie bestimmt.

### Ermittlung der Moleculargrösse einer organischen Substanz.

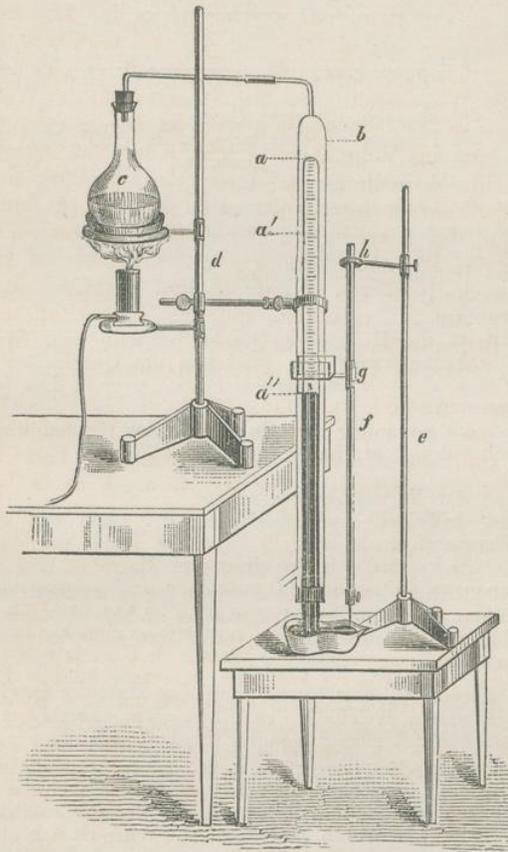
Die einfachste Methode, um die Moleculargrösse eines Körpers zu ermitteln, ist, wie bereits in der Einleitung ausgeführt worden ist, die Bestimmung des Gewichts des Körpers in gasförmigem Zustande, bezogen auf ein gleiches Volum Luft oder Wasserstoff. Da das Atomgewicht des Wasserstoffs allgemein als Einheit angenommen ist, so ist es vortheilhafter, auf ihn das Volumgewicht aller Körper zu beziehen, weil daraus die Moleculargrösse durch Verdoppelung der gefundenen Zahl sofort hervorgeht. Da aber Druck und Temperatur auf die Ausdehnung der Gase bedeutenden Einfluss ausüben, so ist man übereingekommen, stets das gefundene Gewicht eines Volumens auf 0° und normalen Luftdruck, d. h. 760 mm, zu reduciren und mit Wasserstoff unter denselben Bedingungen zu vergleichen. Ein cem Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0.0000896 gr.

Man bestimmt nun das specifische Gewicht eines Körpers in gasförmigem Zustande nach zwei Methoden, entweder indem man das Volumen einer bekannten Gewichtsmenge der Substanz ermittelt, oder das Gewicht eines bekannten Volumens bestimmt.

Die erste Methode wird in folgender Weise ausgeführt: Man füllt eine etwa 1 Meter lange graduirte Glasröhre (Fig. 5) (*a*) mit Quecksilber, stülpt sie unter Quecksilber um, so dass man in der Röhre einen luftleeren Raum von etwa 25 Cm hat (von *a* bis *a'*), bestimmt die Höhe der Quecksilbersäule in dem Rohre über dem Spiegel des Quecksilbers in der Wanne als Barometerstand, bringt alsdann die abgewogene Substanz in einem kleinen Fläschchen (Fig. 6) in die Röhre, umgibt die Röhre mit dem Mantel *b*, welcher oben verjüngt ist und ein rechtwinklig gebogenes Rohr besitzt, an welches ein Glaskolben (*c*) mit Wasser oder Terpentinöl (das bei 160° siedet), oder Anilin (das bei 185° siedet) gefüllt, befestigt ist. Der ganze Apparat ist durch das Stativ *d* stabil gemacht. Man erhitzt nun die Flüssigkeit im Kolben, der Dampf derselben steigt in die Umhüllungsrohre, umspült das innere Rohr und bringt es allmählich auf die ihm zugehörige Temperatur. Die Substanz im inneren Rohr vergast, drückt das Quecksilber herab und lässt dasselbe bald constant an irgend einem Punkte (*a''*) stehen. Dann ist die Operation beendet, man liest an der Röhre das Volumen ab, misst abermals die Höhe der Quecksilbersäule

über dem Niveau des Quecksilbers und reducirt das gefundene Volumen bei der Dampf-Temperatur (100 oder 160 oder 185°) und dem beobachteten Druck auf 0° Temperatur und 760 mm Druck.

Fig. 5.



Zur Messung der Höhe der Quecksilbersäule im Rohre *a* über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne bedient man sich des Messapparates (*f*), einer Messingstange, in welcher ein in Millimeter getheilter Eisenstab durch eine Schraube beweglich ist und in

Fig. 6. eine Stahlspitze ausläuft. Die Messingstange hängt in einem cardanischen Gelenk am Stativ *e*.



Die Formel, nach welcher das spec. Gewicht des Dampfes (auf Wasserstoff bezogen) berechnet wird, ist folgende:

$$D = \frac{760 \times (273 + t) \times p}{V \times 273 \times 0.0000896 \times B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0.00018t} - \left( \frac{b'}{1 + 0.00018t} + \frac{b''}{1 + 0.00018t'} + s \right)$$

*D* ist das zu suchende spec. Gew.

*t'* ist die Temperatur des Dampfbades (100°, 160°, 185° etc.)

*t* ist die Temperatur des Zimmers

*p* ist das Gewicht der Substanz

*V* ist das beobachtete Volumen (in cem)

*b* ist der augenblickliche Barometerstand

*b'* ist die Höhe der Quecksilbersäule, welche sich unterhalb des Dampfmantels befindet

*b''* ist die Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels

*b' + b''* ist die Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Quecksilberwanne aus, nachdem das Quecksilber bei der Temp. *t'* einen constanten Punkt erreicht hat (*a''* in unserer Figur).

*s* ist die Spannung der Quecksilberdämpfe bei der Temperatur des Dampfbades.

760 ist der Normalbarometerstand.

273 + *t* bedeutet die Ausdehnung der Gase mit steigender Temperatur.

0.0000896 ist das Gewicht eines cem *H*.

1 + 0.00018*t* bedeutet die Ausdehnung des flüssigen Quecksilbers für die Temperatur *t* (es dehnt sich nämlich bei der Temperaturerhöhung von 1° um 0.00018 seines Volumens aus).

Mit diesem Apparat kann man das Gasvolumengewicht aller Körper bestimmen, welche bis ca. 250° sieden. Für höher siedende Substanzen benutzt man folgenden Apparat (Fig. 7):

Ein cylindrisches Glasgefäß *A* von etwa 100 cem Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein enges ca. 600 mm langes Glasrohr angeschmolzen ist, befindet sich in einem weiten, unten geschlossenen Rohr *B*, auf dessen Boden man irgend eine hochsiedende Substanz (z. B. Anilin Sdp. 185°, Diphenylamin Sdp. 310°, Schwefel Sdp. 425° etc.) bringt. Von dem an *A* sich anschliessenden engen Rohr, welches an seinem oberen Ende erweitert ist, geht dicht unterhalb dieser Erweiterung eine gebogene Seitenröhre *C* ab, welche in eine Wasserwanne taucht, so dass man eine genau

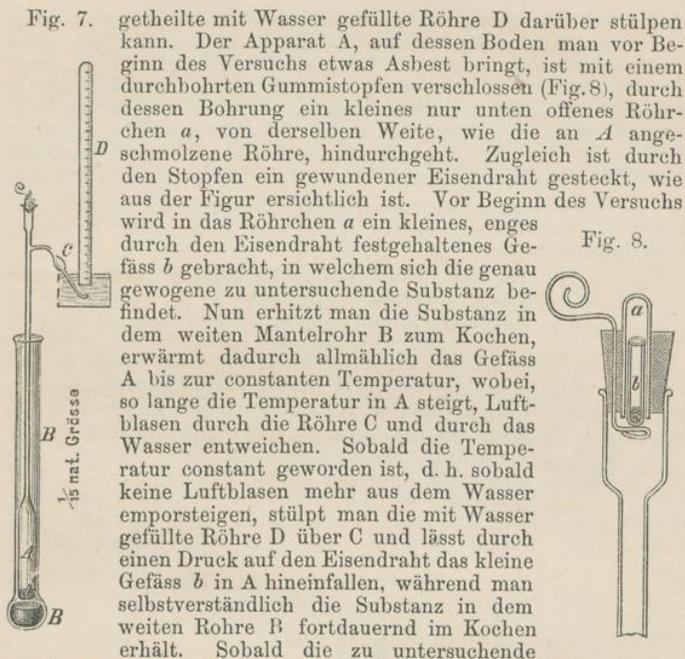


Fig. 8.

Substanz in das heisse Gefäß A gelangt, verwandelt sie sich in kürzester Zeit in Dampf, der eine entsprechende Menge Luft verdrängt und durch Seitenrohr C in den Cylinder D eintreten lässt. Die Anzahl der Cubikcentimeter Luft, die in D eingetreten sind, entspricht der Raummenge Dampf aus der Substanz.

Die Formel, nach welcher man das spec. Gew. des Dampfes berechnet, ist:

$$D = \frac{760(1 + 0.003665t) \times p}{(B - w) \times V \times 0.0000896}$$

- wo  $p$  = Gewicht der angewandten Substanz  
 $t$  = Temperatur des Wassers  
 $B$  = der auf  $0^\circ$  reducirte Barometerstand  
 $w$  = Tension des Wasserdampfes bei  $t^\circ$   
 $V$  = das gemessene Luftvolumen ist.

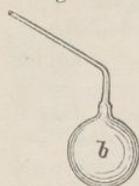
Wenn die zu untersuchende Substanz durch den Luftsauerstoff angegriffen wird, so füllt man den Apparat A vor Beginn des Versuchs mit reinem Stickstoff.

Diese Methode der Dampfdichtebestimmung kann sowohl für niedrig wie hochsiedende Substanzen angewendet werden, übertrifft

an Einfachheit die vorher beschriebene, ist aber nicht brauchbar für solche Substanzen, welche bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes sich zersetzen. Denn es ist stets nothwendig, dass die Temperatur des Gefäßes A wenigstens  $50^{\circ}$  über dem Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz liegt. Für derartige Substanzen eignet sich vorzüglich der in Fig. 5 dargestellte Apparat, da man in ihm die Dampfdichte derselben  $50-100^{\circ}$  unterhalb deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck bestimmen kann.

Auf der zweiten Methode, Bestimmung des Gewichts eines bekannten Dampfvolums, beruht folgender, jetzt wenig mehr gebräuchlicher Apparat.

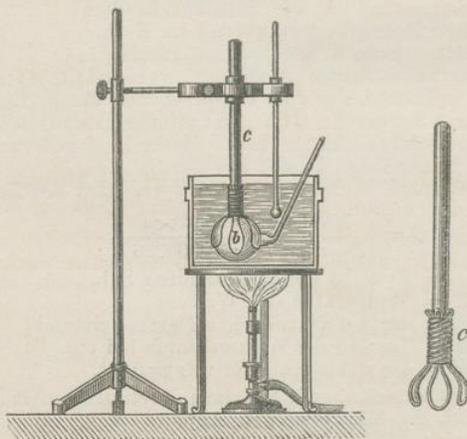
Fig. 9.



Ein kleiner etwa 200–300 ccm fassender und genau gewogener Glasballon (Fig. 9), welcher zu einer feinen und stumpf ansteigenden Spitze ausgezogen ist, wird mit etwa 5 Gramm der zu untersuchenden Substanz beschickt, dann in ein Oelbad oder ein Bad einer leicht schmelzbaren Metallegirung gelegt (Fig. 10) und durch den Halter *c* (Fig. 11) fest niedergedrückt, das Bad alsdann zu irgend einer Temperatur, die wenigstens  $20-30^{\circ}$  über dem Siedepunkt der Substanz liegen und längere Zeit constant bleiben muss, erhitzt, so dass die Dämpfe der Substanz alle Luft aus dem Ballon treiben und ihn vollständig füllen. Darauf wird die aus dem Bade herausreichende

Fig. 10.

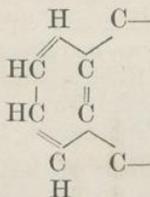
Fig. 11.



Spitze des Ballons zugeschmolzen, der Ballon aus dem Bade genommen, erkalten gelassen und gewogen. Nach dem Erkalten

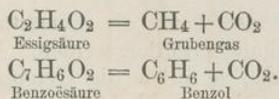
öffnet man den Ballon unter Quecksilber, so dass in den luftleeren Raum das Quecksilber steigt, misst die Quantität des Quecksilbers, um den Raum des Ballons zu ermitteln, zieht von dem Gewichte des mit Luft gefüllten Ballons das nun bekannte Gewicht ab, um das Gewicht des Glases zu erhalten, und von dem Gewichte des mit der vergasteten Substanz gefüllten Ballons das Gewicht des Glases und erhält so das Gewicht eines bekannten Volums Dampf bei bekannter Temperatur, das man auf 0° und 760 mm Druck reducirt.

Die analytische Methode zur Erkennung der Constitution eines Körpers besteht, wie oben bereits bemerkt worden ist, darin, denselben in einfachere Körper zu zerlegen, deren Constitution bekannt ist, oder denselben in Verbindungen von demselben Kohlenstoffgehalt aber bekannter Constitution überzuführen. Wenn z. B. Naphtalin bei der Oxydation Phtalsäure liefert, so ist damit erwiesen, dass im Naphtalin der Benzolring enthalten ist, ferner, dass zwei Kohlenstoffe des Benzolringes mit Kohlenwasserstoffresten statt mit H verbunden sind, dass das Naphtalin theilweise die Structur



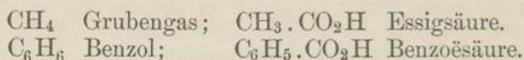
besitzt.

Zu den analytischen Methoden gehört das Abspalten von Kohlensäure der organischen Säuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Natriumhydrat. Die Essigsäure liefert mit Kalk destillirt Grubengas, die Benzoësäure liefert bei gleicher Behandlung Benzol:



Daraus folgt also, dass die Benzoësäure zum Benzol sich verhält wie Essigsäure zum Grubengas. Da nun die Essigsäure dadurch entstanden gedacht werden kann, dass ein

Atom Wasserstoff des Grubengases durch die Carboxylgruppe ersetzt worden ist, so kann auch die Benzoësäure vom Benzol in der Weise hergeleitet werden, dass ein H desselben durch die Carboxylgruppe vertreten ist, also

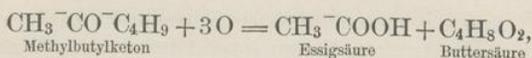


Auf diesem Wege hat man die Constitution vieler aromatischer Säuren ermittelt, so die der Catechusäure,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ , welche durch Destillation für sich oder besser mit Kalk Brenzcatechin liefert. Das Brenzcatechin hat aber die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , es muss also die Catechusäure die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$  haben. Die Gallussäure hat die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ , aus ihr entsteht unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallussäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , folglich hat die Gallussäure die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$ .

Diese Methode der Kohlensäureabspaltung giebt aber auch die Mittel an die Hand, neue Körper darzustellen. So sind alle Substanzen, welche Pyro- und Brenz- beginnen, schon durch ihren Namen als durch Kohlensäureabspaltung aus anderen Körpern entstanden charakterisirt, z. B. Pyroschleimsäure, Pyromellithsäure, Brenztraubensäure, Brenzcatechin etc.

Eine weitere analytische Methode besteht in der Oxydation, welche bei vielen Stoffen einen Rückschluss auf die Constitution derselben gestattet. So erkennt man bei den Alkoholen durch die Oxydation, ob sie primär, secundär oder tertiär sind. Die primären Alkohole verwandeln sich bekanntlich dadurch in Aldehyde und Säuren derselben Kohlenstoffreihe, die secundären in Ketone, und die tertiären zerfallen in Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt.

In gleicher Weise kann die Constitution der Ketone durch Oxydation häufig ermittelt werden. Wie oben (S. 117) ausgeführt worden ist, zerfallen die Ketone dabei in Säuren niederer Ordnung, und zwar bleibt die CO-Gruppe fast stets bei dem kleineren Kohlenwasserstoffrest. So liefert das Methylbutylketon,  $\text{CH}_3\text{-CO-C}_4\text{H}_9$ , bei der Oxydation Essigsäure und Buttersäure:

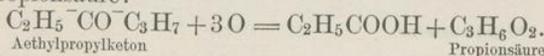


Methylbutylketon

Essigsäure

Buttersäure

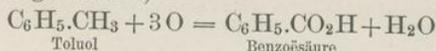
dagegen liefert das mit demselben isomere Aethylpropylketon nur Propionsäure:



Aethylpropylketon

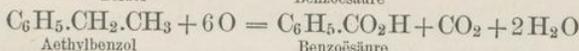
Propionsäure

Endlich werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche dem Benzol homolog sind, also Seitenketten besitzen, meist leicht oxydirt, und zwar wird stets die gesammte Seitenkette in Carboxyl verwandelt, d. h. es bleibt nur das mit dem Benzolkern in directer Bindung befindliche Kohlenstoffatom und nimmt drei Hydroxyle, also O(OH) auf, während die in indirecter Bindung im Molecül befindlichen Kohlenstoffatome abgespalten und ihrerseits zu Säuren der Fettreihe oxydirt werden (vergl. S. 229):



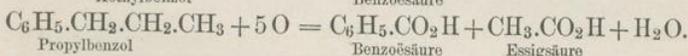
Tolnol

Benzoëssäure



Aethylbenzol

Benzoëssäure

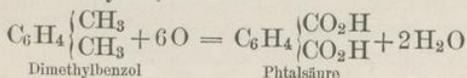


Propylbenzol

Benzoëssäure

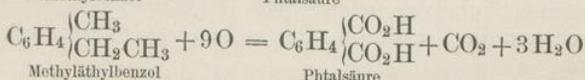
Essigsäure

Es liefern demnach alle Homologen des Benzols, welche nur eine Seitenkette besitzen, Benzoëssäure. Ebenso werden alle Homologen des Benzols, welche zwei Seitenketten besitzen, zu Dicarbonsäuren des Benzols, zu einer der drei Phtalsäuren oxydirt, z. B.:



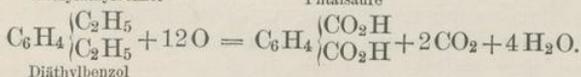
Dimethylbenzol

Phtalsäure



Methyläthylbenzol

Phtalsäure

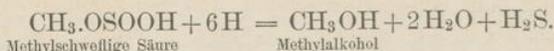
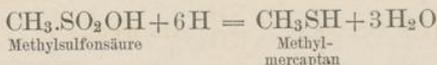


Diäthylbenzol

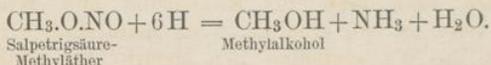
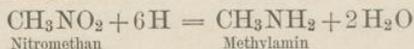
Wir können daher aus den Oxydationsproducten auf die Anzahl der Seitenketten und deren Natur einen sicheren Schluss ziehen.

Endlich gelingt es häufig auf dem entgegengesetzten Wege, dem der Reduction, die Constitution einer Substanz zu erschliessen. Durch Reduction werden die Sulfonsäuren

von den ihnen isomeren primären Schwefligsäureäthern unterschieden. Die ersteren liefern durch nasirenden Wasserstoff Mercaptane, die letzteren Alkohole (neben Schwefelwasserstoff):



In gleicher Weise werden durch Reduction die Nitroverbindungen von den ihnen isomeren Salpetrigsäureäthern unterschieden. Die ersteren geben Amidverbindungen, die letzteren Alkohole:



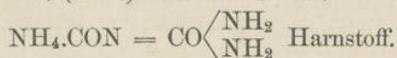
Weitere allgemeine Methoden für die Erkennung der Constitution eines Körpers auf analytischem Wege giebt es nicht, doch sind sehr viele Stoffe durch Verwandeln in einfachere oder in solche von bekannter Constitution in ihrem inneren Bau aufgeklärt worden. Wir erinnern hier nur an die Harnsäure (S. 166), an Kreatin (S. 173), an die Glycoside (S. 321 u. f.), an die Flechtenstoffe (S. 325) u. s. f.

Die synthetische Methode zur Erforschung der Molecularstructur besteht darin, aus einfacheren Verbindungen, deren Constitution bekannt ist, schrittweise die complicirteren aufzubauen, so dass man die Reactionen genau verfolgen und die Constitution der aufgebauten Körper erkennen kann.

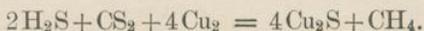
Eine besondere Gattung der Synthese ist die Darstellung organischer Körper aus den Elementen, welche wir hier vorausschieken wollen.

Leitet man den Dampf des leicht sublimirbaren Ammoniumcarbonats über geschmolzenes Kalium, so erhält man Cyankalium. Das Cyankalium wird durch oxydirende Agentien (Mennige  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) in cyansaures Kalium übergeführt. Das cyansaure Kalium endlich giebt mit Ammoniumsulfatlösung gekocht Harnstoff. Es bildet sich nämlich zuerst

cyansaures Ammonium, welches durch Umlagerung der Atome in Harnstoff übergeht:

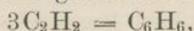


Leitet man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gemeinschaftlich über glühendes Kupfer, so erhält man Grubengas:



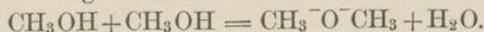
Aus dem Grubengas kann man durch Einwirkung von Chlor das Methylchlorid,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , erhalten, und aus diesem sowohl alle Derivate des Methyls darstellen als auch Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt bereiten.

Endlich kann man aus Kohlenstoff und Wasserstoff direct Acetylen (S. 80) erhalten, wenn man nämlich zwischen Kohlepolen in Wasserstoffgas den electrischen Funken anhaltend durchschlagen lässt. Aus Acetylen,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , lässt sich durch nascirenden Wasserstoff Aethylen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , und Aethan,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , darstellen, aus welchen wiederum die Glieder der  $\text{C}_2$ -Gruppe hergestellt werden können. Ferner erhält man, wenn man Acetylen durch eine glühende Röhre leitet, Benzol,

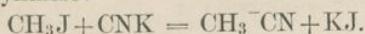


aus welchem eine grosse Anzahl aromatischer Stoffe dargestellt werden kann.

Im weitesten Sinne versteht man unter Synthese jede künstliche Darstellung einer organischen Verbindung aus einer anderen. Wir werden später Gelegenheit haben, bei Besprechung der Wirkung einzelner Reagentien die Methoden derselben zu erwähnen. Im engeren Sinne versteht man jedoch unter Synthese nur die Aneinanderfügung der Reste von Kohlenstoffverbindungen durch Bindung des Kohlenstoffs an Kohlenstoff. So ist also die Darstellung eines Aethers kein synthetischer Process im engeren Sinne, weil hier der Sauerstoff die Bindung der beiden Reste veranlasst:



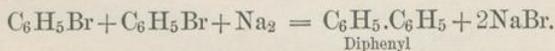
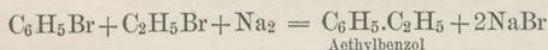
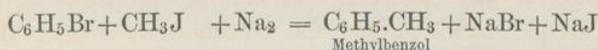
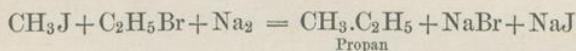
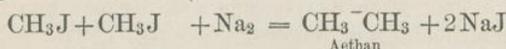
Dagegen ist die Darstellung des Cyanmethyls aus Jodmethyl eine Synthese:





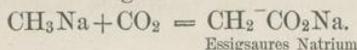
Statt Bromäthyl kann man jedes andere Chlorid, Bromid, Jodid irgend eines Kohlenwasserstoffs, ebenso Säurechloride und endlich die gechlorten Säureäther, z. B. Monochloressigsäureäther wählen, und kann demnach eine fast unabsehbare Reihe von Säuren und Ketonen dadurch erhalten.

In sehr vielen Fällen ist es gar nicht nöthig, die Natriumverbindung darzustellen, sondern es genügt, zwei Chloride, Bromide oder Jodide mit Natrium zu behandeln, um ihnen das Halogen zu entziehen und die Reste an einander zu fügen:

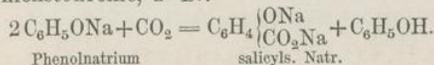


Nach der letzteren Methode sind namentlich viele Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe dargestellt worden.

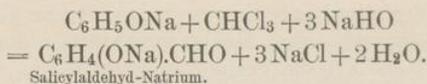
2. Leitet man Kohlensäure durch die Natriumverbindung eines Kohlenwasserstoffs, so wird die Carbonsäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe gebildet:



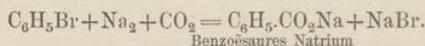
So entsteht beim Ueberleiten von Kohlensäure über die Natriumverbindung eines Phenols die entsprechende Säure der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B.:



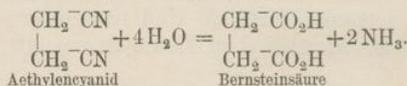
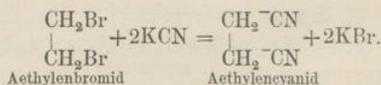
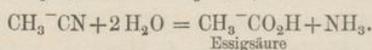
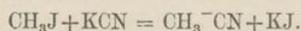
Dieser Reaction analog ist die Entstehung des entsprechenden Aldehyds der höheren Kohlenstoffreihe, wenn die alkalische Lösung eines Phenols mit Chloroform digerirt wird (das Chloroform wirkt dann als Ameisensäure *in statu nascente*:



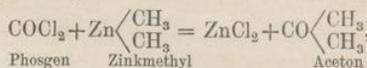
Auch hier genügt es zuweilen, Kohlensäure durch das Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs bei Gegenwart von Natrium zu leiten:



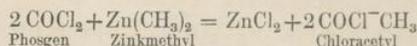
3. Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettkörper oder die Sulfonsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper geben mit Cyankalium destillirt die Cyanide der Kohlenwasserstoffe, wobei ebenfalls Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist. Aus diesen Cyaniden kann man durch Kochen mit Kaliumhydrat die Säure darstellen, indem das CN in COOH sich umsetzt:



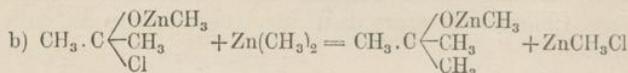
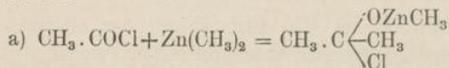
4. Ferner wirken die Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffe auf Chlor- etc. Verbindungen analog den Natriumverbindungen ein;

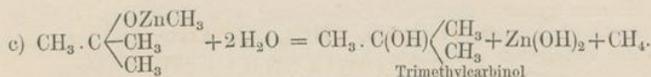


oder

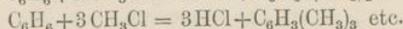
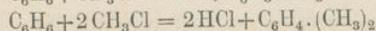
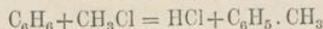


ferner

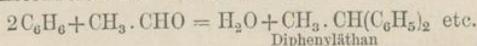




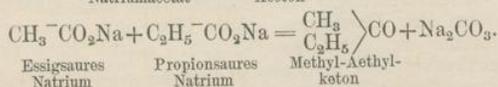
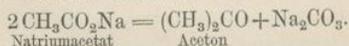
5. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vereinigen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit den von Alkoholen sich ableitenden Chloriden unter Salzsäureentwicklung zu neuen Kohlenwasserstoffen, z. B.:



6. Ferner vereinigen sich die aromatischen Verbindungen mit den Aldehyden bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure zu kohlenstoffreicheren Substanzen:



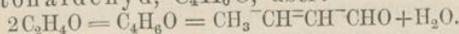
7. Endlich wollen wir noch erwähnen, dass die Salze der organischen Säuren (am geeignetsten sind die Kalksalze) für sich oder mit einem Salz einer anderen organischen Säure der trockenen Destillation unterworfen, die stets kohlenstoffreicheren Ketone liefern:



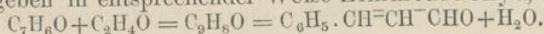
Als besondere Art synthetischer Reaction wollen wir hier noch die sogenannte Condensation erwähnen, welche darin besteht, dass zwei oder mehrere Moleküle einer oder zweier verschiedener Substanzen sich durch Kohlenstoffbindung an einander schieben, indem sie gleichzeitig Wasser abscheiden. Es sind namentlich die Aldehyde und Ketone, welche dieses eigenthümliche Verhalten zeigen.

Aldehyd,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , mit schwach wasserentziehenden Substanzen, z. B. Salzsäure, behandelt, geht in

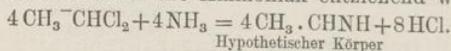
Crotonaldehyd,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ , über:



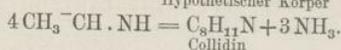
Bittermandelöl (Benzaldehyd),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ , und Aldehyd geben in entsprechender Weise Zimmtaldehyd,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$



Hierhin gehört auch die Entstehung von Collidin,  $C_8H_{11}N$ , aus Aethylidenchlorid,  $CH_3^-CHCl_2$ , und Ammoniak, nur dass hier die nascirende Salzsäure Ammoniak entziehend wirkt:



Hypothetischer Körper



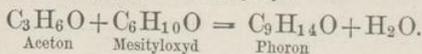
Collidin

Aceton giebt mit Chlorwasserstoffsäure die Condensationsproducte Mesityloxyd,  $C_6H_{10}O$ , und Phoron,  $C_9H_{14}O$ :



Aceton

Mesityloxyd

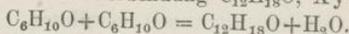


Aceton

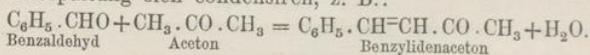
Mesityloxyd

Phoron

Aus dem Phoron wird durch Wasserentziehung kein weiteres Condensationsproduct, sondern der Kohlenwasserstoff,  $C_9H_{12}$ , Mesitylen (S. 115) erhalten, dagegen können zwei Mol. Mesityloxyd durch Condensation die Verbindung  $C_{12}H_{18}O$ , Xyliton, liefern:



Aber auch Aldehyde und Ketone können zusammen unter Wasserabspaltung sich condensiren, z. B.:



Benzaldehyd

Aceton

Benzylidenaceton

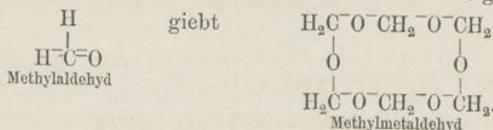
Hierher gehören ferner: die Bildung der Rosolsäuren bei der Oxydation eines Gemenges von Phenol und Salicylaldehyd, der Rosaniline bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Tolidin, ferner der Phtaleine (S. 257) durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole bei hoher Temperatur oder bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Keine eigentliche synthetische Reaction, jedoch neben der Condensation zu erwähnen, ist die sogen. Polymerisation. Sie besteht darin, dass gewöhnlich drei Molecüle eines einfach constituirten organischen Körpers zu einem Molecül zusammentreten. Wenn nämlich ein Körper an einem Kohlenstoff ein zwei- oder dreiwertiges Element mit mehr als einer Affinität gebunden enthält, so kann dieses mehrwerthige Element sich bis zur einfachen Bindung loslösen, und da diese Loslösung in mehreren Molecülen zu gleicher Zeit geschieht, so können die so mit freien Affinitäten begabten Molecüle sich an einander schieben und zu einem Molecüle vereinigen.

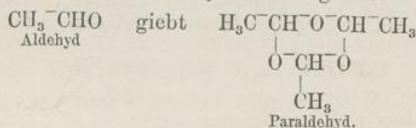
Es sind dies namentlich die Aldehyde und die Cyan-

säure, CONH, mit ihren Verbindungen, endlich die Cyanide, welche Polymerisationsproducte liefern.

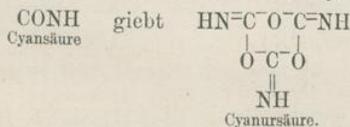
Methylaldehyd, CH<sub>2</sub>O (S. 30) geht in Methylmetaldehyd (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>?) über, dessen Constitution vielleicht folgende ist:



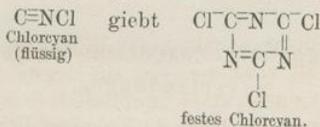
Aethylaldehyd geht in den trimolecularen Paraldehyd und wahrscheinlich hexamolecularen Metaldehyd über. Die Constitution des Metaldehyds ist dieselbe wie die des Methylmetaldehyds, nur dass in je einem CH<sub>2</sub> desselben ein H durch CH<sub>3</sub> ersetzt ist. Die Constitution des Paraldehyds ist folgende:



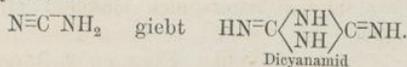
Die Cyansäure geht in die trimoleculare Cyanursäure über:



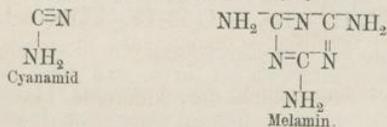
Das flüssige Chlorcyan geht in das feste Chlorcyan über:



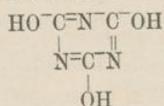
Das Cyanamid polymerisirt sich wahrscheinlich zu zwei Moleculen, zu Dicyanamid:



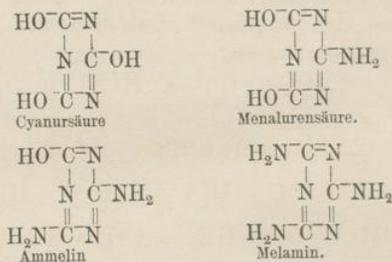
und zu drei Moleculen, Melamin, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>,



Analog der Constitution des Melamin könnten wir auch eine isomere Cyanursäure uns denken:



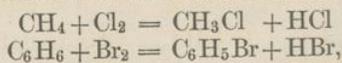
und es ist noch unentschieden, ob der bekannten Cyanursäure diese oder die oben erwähnte Formel zukommt, ob also der Stickstoff oder der Sauerstoff die Brücke zur Verbindung der einzelnen Molecüle bildet. Wenn wir diese Formel annehmen, so können wir eine Reihe von Verbindungen, welche zwischen der Cyanursäure und dem Melamin stehen, und die dadurch aus einander entstanden gedacht werden können, dass die drei OH der Cyanursäure nach einander durch drei  $\text{NH}_2$  ausgetauscht worden sind, uns leicht erklären: Cyanursäure  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ , Melanurensäure  $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_2$ , Ammelin  $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_5\text{O}$ , Melamin  $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ ; oder in Structurformeln:



### Einwirkung der Reagentien auf organische Verbindungen.

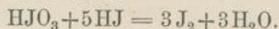
Die Richtung, in welcher die gebräuchlichsten Reagentien auf organische Verbindungen wirken, ist bei denselben Reagentien meist dieselbe, es lassen sich daher leicht allgemeine Regeln aufstellen.

1) Chlor, Brom und Jod wirken substituierend:

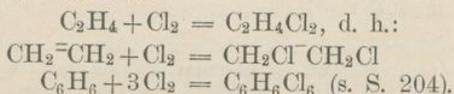


nur ist es nöthig, bei der Einwirkung des Jods die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort zu zerstören, weil diese rückwärts substituierend, d. h. Wasserstoff wieder einführend, also dem Jod entgegen wirkt. Es ist daher nöthig, wenn man Jod durch directe

Substitution in Verbindungen einführen will, demselben Salpetersäure, oder wo diese die Reaction beeinträchtigt, Jodsäure hinzuzufügen, wodurch die sich bildende Jodwasserstoffsäure sogleich in Jod zurückverwandelt wird:



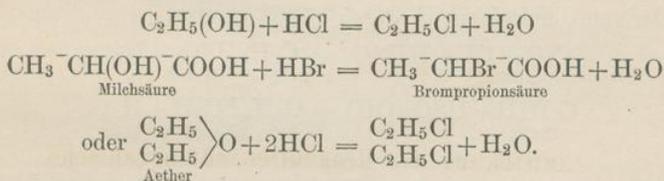
In ungesättigten Verbindungen, d. h. solchen, bei denen wenigstens zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung an einander haften, lösen die Halogene zuerst die doppelte Bindung, ehe sie substituierend wirken, sie addiren sich also zuerst zum Molecül hinzu:



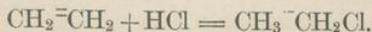
Bei Gegenwart von Wasser wirken die Halogene oxydierend (natürlich das Chlor am stärksten), indem sie das Wasser zersetzen und den Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung wirken lassen:



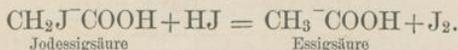
2) Chlor- und Bromwasserstoffsäure ersetzen das alkoholische Hydroxyl durch Chlor oder Brom:



In ungesättigten Verbindungen lösen sie zuweilen die doppelte Bindung:



Jodwasserstoffsäure wirkt ebenso, nur in höherer Temperatur wirkt sie rückwärts substituierend, d. h. sie führt einer substituirten Verbindung den Wasserstoff wieder zu:

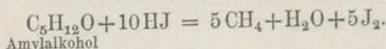
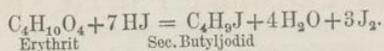
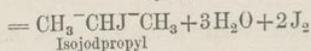
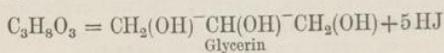


Jodessigsäure

Essigsäure

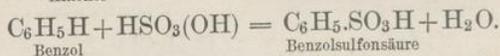
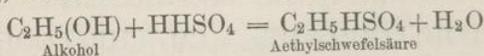
Namentlich in sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche alkoholische Hydroxyle enthalten, wirkt sie nach letzterer Richtung, sie reducirt, und bei genügend hoher Temperatur

erzeugt sie entweder den gesättigten Kohlenwasserstoff, oder sie zersprengt das Molecül in lauter Grubengasmolecüle:



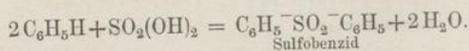
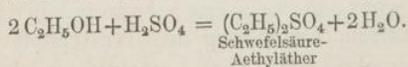
Das bei dieser Reaction entstehende freie Jod wirkt jedoch wieder schwach oxydirend, man muss deshalb das frei werdende Jod sofort zerstören. Dies geschieht einfach durch Zusatz von Phosphor. Es verbindet sich alsdann das Jod mit dem Phosphor zu Phosphorjodid, welches seinerseits durch das stets vorhandene Wasser, das sich ja zugleich bildet, zu Jodwasserstoffsäure, welche nun von Neuem wirken kann, und phosphoriger Säure zersetzt wird.

3) Schwefelsäure wirkt auf die Alkohole der Fettkörper, indem sie ein Hydroxyl gegen  $\text{HSO}_4$  austauscht, auf die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper (und deren Derivate), indem sie H durch  $\text{SO}_3\text{H}$  ersetzt:

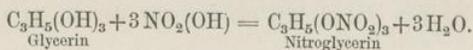
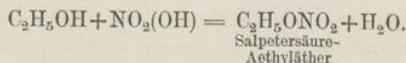


Stets entsteht Wasser, dieses wird also entweder aus dem Hydroxyl der organischen Verbindung und dem vertretbaren Wasserstoff der Schwefelsäure gebildet, oder aus dem Wasserstoff der organischen Verbindung und dem Hydroxyl der Schwefelsäure.

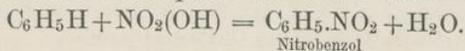
Die Schwefelsäure kann auch beide Hydroxyle der Alkohole oder zwei H der aromatischen Verbindungen austauschen:



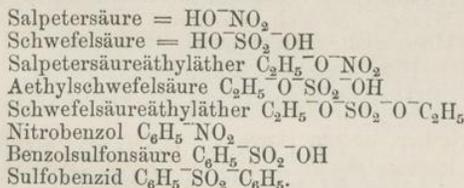
4) Salpetersäure bildet mit den Alkoholen der Fettkörper zusammengesetzte Aether:



Bei den aromatischen Körpern bildet sie Substitutionsproducte:



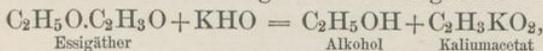
Sie wirkt also in derselben Weise wie die Schwefelsäure, nur tritt der Unterschied hier noch deutlicher hervor. Bei den Alkoholen der Fettkörper vermittelt nämlich der Sauerstoff die Bindung des  $\text{SO}_3$  und  $\text{NO}_2$  an den Kohlenwasserstoffrest, bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe ist die Bindung direct zwischen dem Stickstoff oder dem Schwefel und dem Kohlenwasserstoffrest.



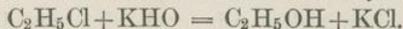
Verbindungen, in denen der Stickstoff der  $\text{NO}_2$ -Gruppe direct am Kohlenstoff hängt, sind unter den Fettkörpern ebenfalls bekannt, und wir haben einige von ihnen im speciellen Theil beschrieben (s. S. 70 und 108). Sie entstehen in allgemeiner Reaction durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Halogen-derivate der Kohlenwasserstoffe.

In gleicher Weise sind Sulfonsäuren von Fettkörpern bekannt, welche durch Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf die Halogenverbindungen entstehen (s. S. 40).

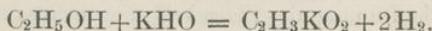
5) Kalium- und Natriumhydrat zersetzen in wässriger oder alkoholischer Lösung die zusammengesetzten Aether:



sie verwandeln Chloride, Bromide, Jodide in Hydroxylderivate:



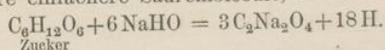
Als feste Hydrate mit organischen Körpern geschmolzen, wirken sie oxydirend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituiren und letzteren frei machen:



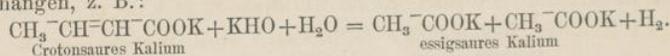
Das Kalium- und das Natriumhydrat wirken bei hoher Temperatur als sehr starke Basen nach der Richtung, dass sie Säuren erzeugen und mit diesen zu Salzen sich vereinigen. So erzeugen sie aus Aldehyden der aromatischen Reihe Säuren neben den betreffenden Alkoholen:



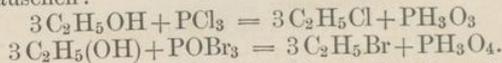
Dadurch bewirken sie häufig den Zerfall eines complicirten Molecüls in mehrere einfachere Säuremolecüle, z. B.:



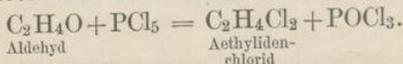
Bei denjenigen Säuren, welche von einem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_n\text{H}_2^r$  sich ableiten, den Säuren der Oelsäurereihe, wird durch KHO und NaHO ein Sprengen des Molecüls an derjenigen Stelle bewirkt, wo zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung an einander hängen, z. B.:



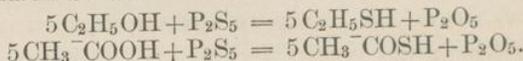
6) Phosphortrichlorid,  $\text{PCl}_3$ , und Phosphortribromid,  $\text{PBr}_3$ , ebenso Phosphoroxychlorid,  $\text{POCl}_3$ , und -bromid,  $\text{POBr}_3$ , wirken, indem sie Hydroxyl gegen Cl und Br austauschen:



Phosphorpentachlorid,  $\text{PCl}_5$ , und -bromid,  $\text{PBr}_5$ , können Sauerstoff selbst durch  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ersetzen, ausserdem wirken sie noch wie freies Chlor substituierend:

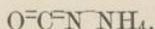


Phosphorpentasulfid ersetzt Sauerstoff in Hydroxylen durch Schwefel:



Zum Schluss wollen wir noch eine chemische Erscheinung erwähnen, welche bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden hat, die Umwandlung organischer Körper in isomere durch Umlagerung der Atome. Wir haben bereits mehrfach die Bildung des Harnstoffs aus cyansaurem Ammo-

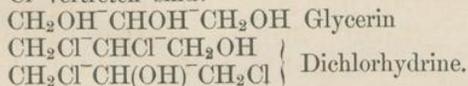
nium zu nennen Gelegenheit gehabt. Im cyansauren Ammonium ist der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu dem zweiwerthigen CO verbunden. Beide Affinitäten dieses CO binden zwei Valenzen des N, dessen dritte Valenz durch  $\text{NH}_4$  gesättigt ist:



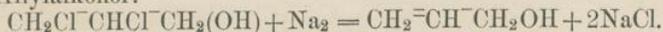
Durch Kochen mit Wasser wird die doppelte Bindung des N am C zu einer einfachen gelöst, es entsteht im ersten Augenblicke die ungesättigte Gruppe  $\text{O}=\text{C}-\text{N}^-$ , in welcher am C eine und am N zwei Valenzen frei sind. Die eine Valenz des C nimmt das N des  $\text{NH}_4$  ein, giebt zwei Atome Wasserstoff an die beiden Valenzen des bereits am C haftenden N ab, und so entsteht die Verbindung  $\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  Carbamid oder Harnstoff. Es findet also eine Wanderung der Atome im Molecüle statt.

Ein zweites Beispiel ist folgendes:

Durch Behandlung des Glycerins mit Salzsäure entstehen zwei Körper, Dichlorhydrine des Glycerins, in welchen zwei OH durch Cl vertreten sind:

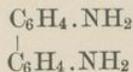


Durch Einwirkung von Natrium erhält man aus beiden Allylalkohol:



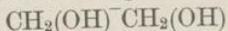
Bei dem zweiten Dichlorhydrin muss nothwendiger Weise dabei eine Wanderung des Hydroxyls vom mittleren Kohlenstoff an den Seitenkohlenstoff statthaben.

3) Das Hydrazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ , geht durch Säuren leicht in das isomere Benzidin:



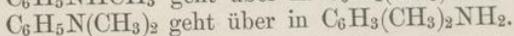
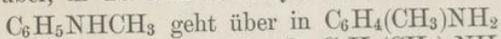
über. Auch hier hat eine Umlagerung der Atome stattgefunden, die beiden Benzolringe haben je einen Wasserstoff verloren, sich mit einander verkettet und die Bindung der beiden Stickstoffatome gelöst, indem sie die NH in  $\text{NH}_2$  verwandelten.

4) Durch Wasserentziehung sollte das Glycol:



in Aethylenoxyd  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$  umgewandelt werden, allein es entsteht Aldehyd,  $\text{CH}_3\text{---CHO}$ . Es ist also das O mit beiden Valenzen an einen Kohlenstoff getreten und dafür ein H an dem anderen Kohlenstoff umgelagert worden.

Durch Erhitzen auf  $300^\circ$  gehen die secundären und tertiären Aniline (Methylanilin, Dimethylanilin) in primäre Basen über, in Toluidin und Xylidin:



Das Methyl tauscht also mit einem Benzolwasserstoff seinen Platz aus.

Endlich wird die durch nascirenden Wasserstoff aus der Mellithsäure,  $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ , entstehende Hydromellithsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ , durch Erhitzen mit Salzsäure in die Isohydromellithsäure übergeführt. Auch hier kann die Isomerie nur durch die Wanderung der Atome oder Atomcomplexe von einem Kohlenstoff zum anderen erklärt werden.

So giebt es noch eine grosse Anzahl von Körpern, welche meist nur durch höhere Temperatur in andere, mit ihnen isomere Stoffe übergehen, die wir jedoch nicht mehr aufführen wollen.

## Register.

- Abietinsäure 297.  
Absynthin 328.  
Acetal 91.  
Acetaldehyd 87.  
Acetamid 98.  
Acetanilid 217.  
Acetessigäther 96.  
Aceton 114.  
Acetonitril 64.  
Acetophenon 238.  
Acetoxime 117.  
Acetylbromid 98.  
Acetylchlorid 97.  
Acetylcyanid 98.  
Acetylen 80.  
Acetylharnstoff 53.  
Acetyljodid 98.  
Acetylmethylharnstoff 53.  
Acetylsuperoxyd 99.  
Acidalbumin 333.  
Aconitin 316.  
Aconitsäure 149.  
Aeridin 275. 306.  
Acrol 125.  
Acrolein 125.  
Acrylsäure 126.  
Adipinsäure 191.  
Aepfelsäure 135.  
Aesculetin 265.  
Aesculin 322.  
Aethan 79.  
Aethenyldiphenyldiamin 217.  
Aethenylphenylenamidin 221.  
Aether 86.  
Aether, gemischte 29.  
Aether, zusammengesetzte 33. 95.  
Aethylacetessigäther 96.  
Aethyläther 86.  
Aethylalldoxim 89.  
Aethylalkohol 83.  
Aethylamin 107.  
Aethylanilin 215.  
Aethylbenzoësäure 260.  
Aethylbenzol 254.  
Aethylbisulfid 106.  
Aethylbromid 81.  
Aethylchlorid 80.  
Aethylcrotonsäure 190.  
Aethylcyanid 109.  
Aethylmethylcarbinol 145.  
Aethylen 79.  
Aethylenalkohol 100.  
Aethylenbromid 82.  
Aethylenchlorid 81.  
Aethylen-diamin 108.  
Aethylendiphenyldiamin 216.  
Aethylenglycol 100.  
Aethylenjodid 82.  
Aethylenmilchsäure 118.  
Aethylenoxyd 80.  
Aethylenphenylamin 216.  
Aethylglycolsäure 101.  
Aethylidenbernsteinsäure 135.  
Aethylidenbromid 82.  
Aethylidenchlorid 81.  
Aethylidendiphenyldiamin 217.  
Aethyljodid 81.  
Aethylmalonsäure 147.

- Aethylmercaptan 105.  
 Aethylmethyläther 87.  
 Aethylmilchsäure 119.  
 Aethylnitrat 86.  
 Aethylnitrit 86.  
 Aethyloxalsäure 104.  
 Aethyloxyd 86.  
 Aethylphosphin 108.  
 Aethylphosphinsäure 108.  
 Aethylpyridin 301.  
 Aethylschwefelsäure 85.  
 Aethylsenföl 110.  
 Aethylsulfid 106.  
 Aethylsulfonsäure 107.  
 Aethylverbindungen 79.  
 Aethylviolett 253.  
 Aethylwasserstoff 79.  
 Aethylxylo 278.  
 Alanin 124.  
 Alantcampher 294.  
 Albumin 333.  
 Albuminoide 337.  
 Aldehyd 87.  
 Aldehydammoniak 90.  
 Aldehyde 88.  
 Aldehydine 221.  
 Aldol 90.  
 Aldoxime 89.  
 Alizarin 289.  
 Alkalialbumin 333.  
 Alcaloide 306.  
 Alkarsin 74.  
 Alkohol 83.  
 Alkohole 25. 182.  
 — primäre 130.  
 — secundäre 131.  
 — tertiäre 131.  
 Alkoholgährung 158.  
 Allantoin 171.  
 Allantursäure 170.  
 Allophansäure 53.  
 Allophansäureäther 54.  
 Alloxan 168.  
 Alloxansäure 168.  
 Alloxantin 169.  
 Allyläther 125.  
 Allylalkohol 124.  
 Allylbromid 126.  
 Allylchlorid 126.  
 Allylcyanid 126.  
 Allylen 112.  
 Allylendibromid 112.  
 Allylentetrabromid 112.  
 Allylessigsäure 147.  
 Allyljodid 126.  
 Allylsenföl 126.  
 Allylsulfid 127.  
 Allylsulfoharnstoff 127.  
 Aloë 298.  
 Aloin 327.  
 Aloreinsäure 327.  
 Alphatoluylsäure 255.  
 Amarin 211.  
 Ameisensäure 30.  
 — -Aethyläther 192.  
 — -Butyläther 192.  
 — -Methyläther 33.  
 — -Propyläther 192.  
 Ameisensaure Salze 34.  
 Ameisenspirit 32.  
 Amide 42.  
 Amidine 45. 221.  
 Amidoäthylsulfonsäure 85.  
 Amidobenzoësäure 240.  
 Amidobenzol 214.  
 Amidobernsteinsäure 136.  
 Amidodracylsäure 241.  
 Amidoessigsäure 102.  
 Amidonaphtalin 285.  
 Amidopropionsäure 124.  
 Amidosalicylsäure 247.  
 Amine 42.  
 — primäre etc. 46.  
 Aminsäuren 43.  
 Ammelin 69.  
 Ammoniakgummi 298.  
 Amygdalin 321.  
 Amygdalinsäure 321.  
 Amylalkohol, normaler 144.  
 — gewöhnlicher 144.  
 Amylbenzol 277.  
 Amylen 178.  
 Amylenhydrat 145.  
 Amyloid 164. 338.  
 Amylum 161.  
 Amylwasserstoff 144.  
 Amylxylo 278.  
 Analyse 340.

- Analytische Methode zur Erkenn.  
 d. Constitution d. Körper 351.  
 Anethol 297.  
 Angelicasäure 147.  
 Anhydride 33.  
 Anilin 214.  
 Anilinblau 253.  
 Anilinfarbstoffe 251.  
 Anilingrün 253.  
 Anilinroth 252.  
 Anilinschwarz 253.  
 Anilinviolett 253.  
 Anisaldehyd 248.  
 Anisalkohol 248.  
 Anisöl 297.  
 Anisol 210.  
 Anisylige Säure 248.  
 Anissäure 248.  
 Anthracen 288.  
 Anthracenbichlorid 288.  
 Anthracencarbonsäure 288.  
 Anthrachinolin 306.  
 Anthrachinon 288.  
 Anthrachinonsulfosäure 288.  
 Anthrachryson 290.  
 Anthraflavinsäure 290.  
 Anthranilsäure 240.  
 Anthrapurpurin 290.  
 Apomorphin 310.  
 Arabinose 159.  
 Arabinsäure 163.  
 Arachinsäure 188.  
 Arbutin 323.  
 Aricin 314.  
 Arrow-root 162.  
 Arsendimethyl 74.  
 Arsendimethylchlorid 74.  
 Arsendimethyltrichlorid 74.  
 Arsenmonomethyldichlorid 74.  
 Arsenmonomethyltetrachlorid 74.  
*Asa foetida* 298.  
 Asparagin 136.  
 Asparaginsäure 136.  
 Asphalt 298.  
 Atomverhältnissformel 3.  
 Atropin 315.  
 Azobenzoësäuren 240.  
 Azobenzol 222.  
 Azoconydrin 307.  
 Azonaphtalin 283.  
 Azoxybenzol 222.  
 Azulmsäure 69.  
**Baldrianöl** 296.  
 Baldriansäure 146.  
 Balsame 297.  
 Barbitursäure 169.  
 Basen, organische 306.  
 Baumöl 155.  
 Behensäure 188.  
 Benzalchlorid 231.  
 Benzaldehyd 234.  
 Benzamid 238.  
 Benzhydrol 237.  
 Benzidin 222.  
 Benzil 235.  
 Benzilsäure 235.  
 Benzin 180. 204.  
 Benzoëharz 298.  
 Benzoësäure 236.  
 — -Aethyläther 239.  
 — -Anhydrid 238.  
 — -Benzyläther 234.  
 — Methyläther 239.  
 — -Phenol 239.  
 Benzoësulfonsäure 241.  
 Benzoïn 235.  
 Benzol 203.  
 Benzolbisulfid 211.  
 Benzoldisulfonsäure 207.  
 Benzolhexachlorid 204.  
 Benzolsulfid 211.  
 Benzolsulfinsäure 207.  
 Benzolsulfonsäure 207.  
 Benzonitril 225.  
 Benzophenon 237.  
 Benzopropionsäure 260.  
 Benzotrichlorid 238.  
 Benzoylchlorid 238.  
 Benzoyleyanid 238.  
 Benzoylessigsäureanhydrid 238.  
 Benzoylglycocoll 243.  
 Benzoylglycolsäure 244.  
 Benzoyljodid 238.  
 Benzyläther 234.  
 Benzylalkohol 233.  
 Benzylamin 242.

- Benzylbenzol 231.  
 Benzylbisulfid 243.  
 Benzylchlorid 230.  
 Benzylcyanid 242.  
 Benzylphosphin 242.  
 Benzylsulfhydrat 243.  
 Benzylsulfid 243.  
 Berberin 316.  
 Berberonsäure 302.  
 Berlinerblau 61.  
 Bernstein 298.  
 Bernsteinsäure 134.  
 Bernsteinsäureanhydrid 135.  
 Betain 337.  
 Betaorcin 325.  
 Betulin 328.  
 Bi- (siehe Di).  
 Bilifuscin 331.  
 Bilihumin 331.  
 Biliprasin 331.  
 Bilirubin 330.  
 Biliverdin 330.  
 Bittermandelöl 234.  
 Bitterstoffe 327.  
 Biuret 52.  
 Blattgrün 327.  
 Blausäure 57.  
 Bleiacetat 94.  
 Bleieisig 94.  
 Bleitetramethyl 76.  
 Bleizucker 94.  
 Blutlaugensalz, gelbes 60.  
 — rothes 62.  
 Bormethyl 75.  
 Borneocampher 292.  
 Borneol 292.  
 Borneolchlorid 292.  
 Borsäure-Methyläther 77.  
 Brasilin 326.  
 Brechweinstein 138.  
 Brenz- s. a. Pyroverbindungen.  
 Brenzcatechin 211.  
 Brenzschleimsäure 320.  
 Brenzterebinsäure 190.  
 Brenztraubensäure 120.  
 Brenzweinsäure 147.  
 Brom, Bestimmung des 2.  
 Bromäthyl 81.  
 Bromal 92.  
 Bromalhydrat 92.  
 Brombenzol 206.  
 Bromcyan 63.  
 Bromkohlenstoff 21.  
 Brommethyl 17.  
 Bromnaphthalin 282.  
 Bromoform 20.  
 Bromnitromethan 70.  
 Brucin 315.  
 Buchenholztheerkreosot 245.  
 Butan 175.  
 Butteressigsäure 132.  
 Buttersäure 132.  
 Buttersäure-Methyläther 192.  
 Butylaldehyd 132.  
 Butylalkohol 129.  
 — secundärer 129.  
 — tertiärer 130.  
 Butylamin 143.  
 Butylbenzol 266.  
 Butylchlorid 128.  
 Butylen 178.  
 Butylglycole 133.  
 Butylglycolsäuren 133.  
 Butyljodid 129.  
 Butylmethylcarbinol 183.  
 Butylverbindungen 128.  
 Butylwasserstoff 128.  
 Butyrolacton 133.  
  
**Camphen** 296.  
 Campher 292.  
 Campheröl 294.  
 Camphersäure 292.  
 Campholsäure 292.  
 Cantharidin 328.  
 Caprinsäure 151.  
 Capronsäure 148.  
 Caprylalkohol 151.  
 Caprylsäure 151.  
 Caramel 157. 160.  
 Carbamid 50.  
 Carbaminsäure 50.  
 Carbaminsäure-Aether 50.  
 Carbanil 219.  
 Carbanilamid 219.  
 Carbanilid 219.  
 Carbanilsäure 219.

- Carbazol 275.  
Carbolsäure 207.  
*Carboneum sulfuratum* 37.  
Carbonsäuren 32.  
Carbostyryl 305.  
Carboxylgruppe 32.  
Carminroth 326.  
Carminsäure 326.  
Carnin 172.  
Carotin 328.  
Carthamin 326.  
Carvacrol 266.  
Carvol 266. 296.  
Cascarillin 328.  
Casein 334.  
Cellulose 163.  
Cerotinsäure 153.  
Cerotylalkohol 153.  
Cetrarin 328.  
Cetrarsäure 328.  
Cetylalkohol 153.  
Chelidonin 318.  
Chinabitter 314.  
Chinagerbsäure 314.  
Chinaldin 305.  
Chinaldinsäure 305.  
Chinamin 313.  
Chinaroth 314.  
Chinasäure 314.  
Chinhydron 213.  
Chinicin 313.  
Chinidin 313.  
Chinin 311.  
Chininsäure 312.  
Chinizarin 290.  
Chinoïdin 313.  
Chinolin 304.  
Chinolinbenzcarbonsäuren 305.  
Chinolincarbonsäuren 305.  
Chinolinsäure 302.  
Chinon 212.  
Chinovasäure 314.  
Chinovin 314.  
Chlor, Bestimmung des 2. 345.  
Chloräthyl 80.  
Chloral 91.  
Chloralalkoholat 92.  
Chloralecyanhydrat 92.  
Chloralhydrat 91.  
Chloranil 213.  
Chloranilamid 213.  
Chloranilsäure 213.  
Chlorbenzoëssäure 239.  
Chlorbenzol 205.  
Chlorbenzylchlorid 231.  
Chloreyan 62.  
Chlordraacylsäure 239.  
Chloressigsäure 99.  
Chlorhydrin 122.  
Chlorkohlenoxyd 36.  
Chlorkohlensäureäther 36.  
Chlorkohlenstoff 20.  
Chlormethyl 17.  
Chlornaphtalin 281.  
Chlornaphtalintetrachlorid 281.  
Chloroform 19.  
Chlorophyll 327.  
Chloroxaläthylin 105.  
Chloroxalmethylin 105.  
Chloroxynaphtalinsäure 284.  
Chlorpikrin 70.  
Chlorsalylsäure 239.  
Chlorschwefelkohlenstoff 40.  
Chlortoluol 230.  
Cholesterin 330.  
Cholin 108.  
Cholsäure 329.  
Chondrin 338.  
Chondroglycose 338.  
Chromicyankalium 62.  
Chromogene 324.  
Chrysamminsäure 327.  
Chrysanilin 253.  
Chrysarobin 291.  
Chrysazin 290.  
Chrysen 291.  
Chrysin 328.  
Chrysochinon 291.  
Chrysohydrochinon 291.  
Chrysoïdine 223.  
Chrysophan 290.  
Chrysophansäure 290.  
Cincomeronsäure 302.  
Cinchonidin 313.  
Cinchonin 312.  
Cinchoninsäure 305.  
Cinchotin 313.  
Cinnamein 263.

- Cinnamid 262.  
 Cinnamol 262.  
 Cinnamylchlorid 262.  
 Citraconsäure 149.  
 Citronenöl 296.  
 Citronensäure 149.  
 Citronensaure Salze 149.  
 Cobalticyankalium 62.  
 Cobalticyanwasserstoffsäure 62.  
 Cocain 317.  
 Cochenille 326.  
 Cocusnussöl 155.  
 Codamin 309.  
 Codein 310.  
 Coffein 172.  
 Colchicin 317.  
 Collidin 301.  
 Collodium 164.  
 Colophonium 297.  
 Columbin 328.  
 Conchinin 313.  
 Condensation 359.  
 Coniferin 322.  
 Coniferylalkohol 322.  
 Coniin 307.  
 Constitutionsformel 7.  
 Convolvulin 323.  
 Convolvulinol 323.  
 Conydrin 308.  
 Conylen 307.  
 Copaivaharz 297.  
 Copaivasäure 297.  
 Corydalin 318.  
 Cotarnin 310.  
 Crocin 326.  
 Crotonaldehyd 90. 142.  
 Crotonitril 126.  
 Crotonöl 155.  
 Crotonsäure 142.  
 Cryptopin 309.  
 Cumarin 263.  
 Cumarsäure 263.  
 Cumarsäureanhydrid 263.  
 Cuminaldehyd 266.  
 Cuminalkohol 266.  
 Cuminsäure 266.  
 Cumol 258.  
 Curarin 317.  
 Curcumin 326.  
 Cusconin 314.  
 Cyamelid 66.  
 Cyan 69.  
 Cyanäther 63.  
 Cyanäthyl 109.  
 Cyanamid 69.  
 Cyanammonium 59.  
 Cyanbenzol 225.  
 Cyaneisenkalium 60.  
 Cyanessigsäure 120.  
 Cyankalium 58.  
 Cyanmethyl 64.  
 Cyannaphtalin 285.  
 Cyanquecksilber 59.  
 Cyansäure 66.  
 Cyansäure-Aethyläther 109.  
 — -Methyläther 67.  
 Cyansaures Ammonium 67.  
 — Kalium 67.  
 Cyansilber 59.  
 Cyanuramid 69.  
 Cyanursäure 66.  
 Cyanursäure-Aethyläther 109.  
 — -Methyläther 67.  
 Cyanwasserstoffsäure 57.  
 Cymol 265.  
 Cymophenol 266. 293.  
**Dampfdichtebestimmung 346.**  
 Daphnin 322.  
 Daphnetin 265.  
 Decatylalkohol 184.  
 Desoxybenzoin 235.  
 Deuteropin 309.  
 Dextrin 163.  
 Dextrose 156.  
 Diacetamid 98.  
 Diacetin 121.  
 Diäthylacetessigäther 96.  
 Diäthylamin 107.  
 Diäthylanilin 215.  
 Diäthylbenzol 265.  
 Diäthylcarbinol 145.  
 Diäthylendiamin 108.  
 Diäthylendiphenyldiamin 216.  
 Diäthylenglycol 101.  
 Diäthylidendiphenyldiamin 217.  
 Diäthylketon 116.  
 Diäthylmethylcarbinol 148.

- Diäthylloxamid 105.  
Diäthylphosphin 108.  
Diäthylphosphinsäure 109.  
Diallylharnstoff 127.  
Dialuramid 169.  
Dialursäure 168.  
Diamidobenzoësäure 241.  
Diamidobenzol 221.  
Diamidonaphtalin 285.  
Diamylamin 193.  
Diastase 158. 334.  
Diazoamidobenzol 222.  
Diazoamidobenzoësäure 241.  
Diazobenzolanilid 222.  
Diazobenzolimid 225.  
Diazobenzolnitrat 222.  
Diazoverbindungen 222.  
Dibenzylamin 242.  
Dibenzylphosphin 242.  
Dibromanthracentetrabromid 288.  
Dibrombarbitursäure 170.  
Dibrombenzole 206.  
Dibrombernsteinsäure 135.  
Dibrommonoresorcinphtaleïn 258.  
Dibromnaphtalin 282.  
Dibutyraldin 307.  
Dicarbonaphtoësäure 285.  
Dichinidin 313.  
Dichloraceton 115.  
Dichloräther 87.  
Dichloräthylen 82.  
Dichloräthylenchlorid 82.  
Dichloräthylidenchlorid 82.  
Dichlorbenzole 205.  
Dichlorbenzalchlorid 230.  
Dichlorbenzylchlorid 231.  
Dichlorchinon 212.  
Dichlorchrysochinon 291.  
Dichloroessigsäure 99.  
Dichlorhydrin 122.  
Dichlornaphtalin 281.  
Dichlornaphtochinon 284.  
Dichlornaphtohydrochinon 284.  
Dichlorphenol 209.  
Dichlorphenylchloroform 230.  
Dichlortoluol 231.  
Dicyandiamid 69.  
Dicyannaphtaline 285.  
Digallussäure 250.  
Digitalin 323.  
Digitalretin 323.  
Diglycolsäure 102.  
Dihydroxynaphtalin 284.  
Dihydroxynaphtochinon 284.  
Diisopropylcarbinol 183.  
Dimethyl 79.  
Dimethylacetoxim 117.  
Dimethyläthylbenzol 265.  
Dimethylamin 47.  
Dimethylamylbenzol 278.  
Dimethylaminlin 215.  
Dimethylarsinsäure 74.  
Dimethylbenzol 254.  
Dimethylharnstoff 53.  
Dimethylhydrazin 48.  
Dimethylisobutylcarbinol 183.  
Dimethylketon 114.  
Dimethylmalonsäure 147.  
Dimethylphosphin 72.  
Dimethylphosphinsäure 72.  
Dimethylphosphorsäure 77.  
Dimethylpyridin 301.  
Dimethylxanthin 172.  
Dinitroamidophenol 210.  
Dinitrobenzoësäure 240.  
Dinitrobenzol 207.  
Dinitrocyanmethyl 70.  
Dinitronaphtalin 282.  
Dinitronaphtol 284.  
Dinitrophenol 209.  
Dioxindol 272.  
Dioxyanthrachinon 289.  
Dioxynaphtalin 284.  
Dioxyzimmtsäure 264.  
Dipenssäure 287.  
Diphenyl 205.  
Diphenylacetamidin 217.  
Diphenyläthylen 236.  
Diphenylamin 220.  
Diphenylbenzol 275.  
Diphenyldicarbonsäure 287.  
Diphenylenmethan 275.  
Diphenylformamidin 217.  
Diphenylguanidin 220.  
Diphenylharnstoff 219.  
Diphenylketon 237.  
Diphenylmethan 231.

- Diphenylthioharnstoff 218.  
 Diphenylsulfon 207.  
 Diphenyltolylmethan 252.  
 Dipyridyl 300.  
 Disacryl 125.  
 Distyrol 263.  
 Disulfocarbonsäure 38.  
 Diweinsäure 137.  
 Dulcit 150.  
 Durol 265.  
 Dynamit 122.  
 Dyslysin 329.
- E**isessig 93.  
 Eiweiss 333.  
 Eiweissartige Stoffe 331.  
 Elaidinsäure 152.  
 Elaylchlorid 81.  
 Elastin 339.  
 Elemiharz 298.  
 Emetin 318.  
 Emodin 291.  
 Emulsin 158.  
 Eosin 258.  
 Epichlorhydrin 122.  
 Ergotinin 318.  
 Erucasäure 190.  
 Erythrinsäure 325.  
 Erythrit 141.  
 Erythritsäure 141.  
 Eserin 317.  
 Essigäther 94.  
 Essigbilder 93.  
 Essigsäure 92.  
   — -Aethyläther 94.  
   — -Anhydrid 99.  
   — -Glycoläther 100.  
   — -Methyläther 192.  
   — -Propyläther 192.  
 Essigsäure Salze 93.  
 Eugenol 296.  
 Eucalyn 161.  
 Euphorbium 298.  
 Everninsäure 325.  
 Eversäure 325.
- F**arbstoffe 324.  
 Fenchelöl 297.
- Ferment 158.  
 Ferricyankalium 62.  
 Ferricyanwasserstoffsäure 62.  
 Ferrieisencyanür 61.  
 Ferrocyaneisen 60.  
 Ferrocyankalium 60.  
 Ferrocyankupfer 61.  
 Ferrocyanwasserstoffsäure 61.  
 Ferulasäure 296.  
 Fette 153.  
 Fibrine 334.  
 Fibrinogen 334.  
 Flavopurpurin 290.  
 Flechtenroth 325.  
 Flechtenstoffe 325.  
 Fleischfibrin 335.  
 Fleischmilchsäure 120.  
 Fluoranthen 291.  
 Fluoren 275.  
 Fluorescein 258.  
 Formamid 50.  
 Formamidin 56.  
 Formanilid 217.  
 Formimidoäther 56.  
 Frangulin 290.  
 Frangulinsäure 290.  
 Fruchtzucker 159.  
 Fuchsin 251.  
 Fulminursäure 70.  
 Fumarsäure 142.  
 Furfurol 320.  
 Fusel 83.  
 Fuselöl 144.
- G**ährung 158.  
 Gährungsamylalkohol 144.  
 Galactose 159.  
 Galbanumharz 298.  
 Gallein 258.  
 Gallëmanhydrid 258.  
 Gallenfarbstoffe 330.  
 Gallensteine 330.  
 Gallenstoffe 329.  
 Gallin 258.  
 Gallussäure 250.  
 Gentisin 249.  
 Gerbsäuren 250.  
 Gliadin 335.

- Globulin 334.  
 Glutaminsäure 332.  
 Glutarsäure 147.  
 Glutencasein 335.  
 Glutenfibrin 335.  
 Glutin 338.  
 Glyceride 152.  
 Glycerin 120.  
 Glycerinphosphorsäure 122.  
 Glycerinsalpetersäureäther 122.  
 Glycerinschwefelsäure 122.  
 Glycerinsäure 123.  
 Glycin 102.  
 Glycocoll 102.  
 Glycocholsäure 329.  
 Glycocyamidin 174.  
 Glycocyamin 174.  
 Glycogen 163.  
 Glycolacetat 101.  
 Glycolchlorhydrin 101.  
 Glycole 100.  
 Glycolid 103.  
 Glycolsäure 101.  
 Glycolsäure-Aethyläther 101.  
   — -amid 102.  
   — -chlorid 102.  
 Glycolylharnstoff 170.  
 Glycosan 157.  
 Glycose 156.  
 Glycoside 321.  
 Glycyrrhetin 323.  
 Glycyrrhizin 323.  
 Glyoxal 103.  
 Glyoxylharnstoff 170.  
 Glyoxylsäure 103.  
 Grubengas 16.  
 Grünspahn 94.  
 Guajacol 211. 244.  
 Guajakharz 297.  
 Guanidin 54.  
 Guanin 172.  
 Gummi 163.  
 Gummigutt 298.  
 Gummiharze 297.  
 Gummilack 297.  
 Gummisäure 163.  
 Guttapercha 298.
- Hämamein 326.  
 Hämatin 335.  
 Hämatoxylin 325.  
 Hämoglobin 335.  
 Hanföl 155.  
 Harmalin 317.  
 Harmin 317.  
 Harnsäure 166.  
 Harnstoff 50.  
 Harnstoffe, substituirte 53.  
 Harze 297.  
 Hefe 158.  
 Helenin 294.  
 Helleborein 323.  
 Helleboresin 323.  
 Helleboretin 323.  
 Helleborin 323.  
 Hemimellithsäure 240.  
 Hemipinsäure 310.  
 Heptylalkohol 151.  
 Hesperetin 323.  
 Hesperetinsäure 323.  
 Hesperidin 323.  
 Hexabrombenzol 206.  
 Hexahydrodipyridyl 308.  
 Hexahydrophthalsäure 268.  
 Hexamethylbenzol 266.  
 Hexylalkohol, primärer 148.  
   — secundärer 148.  
 Hexylmethylcarbinol 184.  
 Hexylverbindungen 148.  
 Hippuramid 244.  
 Hippursäure 243.  
 Hippursäureäther 244.  
 Holzessig 93.  
 Holzgeist 24.  
 Homochinin 313.  
 Homologe Reihen 15.  
 Honigstein 267.  
 Honigsteinsäure 266.  
 Hornstoff 338.  
 Hyänsäure 188.  
 Hydantoïn 170.  
 Hydantoïnsäure 171.  
 Hydracrylsäure 118.  
 Hydratropasäure 260.  
 Hydrazinverbindungen 48. 225.  
 Hydrazobenzoësäure 240.  
 Hydrazobenzol 222.

- Hydroalizarin 289.  
 Hydrobenzamid 235.  
 Hydrobenzoëssäure 269.  
 Hydrobenzoin 235.  
 Hydroberberin 316.  
 Hydrochinin 313.  
 Hydrochinon 212.  
   — gechlortes 213.  
   — grünes 213.  
 Hydrocumarin 264.  
 Hydrocumarsäure 264.  
 Hydrokaffeesäure 265.  
 Hydromellithsäure 269.  
 Hydrophthalsäure 268.  
 Hydropyromellithsäure 269.  
 Hydrosorbinsäure 190.  
 Hydroterephthalsäure 269.  
 Hydroumbellsäure 265.  
 Hydroxylbenzol 207.  
 Hydrozimmtsäure 260.  
 Hydurilsäure 169.  
 Hyocholsäure 330.  
 Hyoglycocholsäure 330.  
 Hyotaurocholsäure 330.  
 Hyoscyamin 315.  
 Hypogäasäure 190.  
 Hypoxanthin 171.
- I**amide 43. 55.  
 Imidoäther 55.  
 Imidoharnstoff 54.  
 Indican 270.  
 Indigblau 270.  
 Indigblausulfosäure 270.  
 Indigo 270.  
 Indigroth 270.  
 Indigweiss 271.  
 Indol 272.  
 Indoxylschwefelsäure 272.  
 Inosit 165.  
 Inulin 162.  
 Invertzucker 160.  
 Isäthionsäure 85.  
 Isantraflavinsäure 290.  
 Isatid 272.  
 Isatin 271.  
 Isatinsäure 271.  
 Isoäpfelsäure 137.
- Isobernsteinsäure 135.  
 Isobuttersäure 132.  
 Isobutylaldehyd 132.  
 Isobutylalkohol 130.  
 Isobutylamin 143.  
 Isobutylbenzol 265.  
 Isobutylchlorid 129.  
 Isobutylen 129.  
 Isobutyljodid 129.  
 Isobutylwasserstoff 128.  
 Isocinchomeronsäure 302.  
 Isocrotonsäure 142.  
 Isocyanäthyl 109.  
 Isocyanallyl 126.  
 Isocyanbenzol 225.  
 Isocyanmethyl 64.  
 Isocyansäure-Aethyläther 109.  
   — -Methyläther 67.  
 Isodisulfocarbonsäure 39.  
 Isohydrobenzoin 235.  
 Isomerie 11.  
 Isomonosulfocarbonsäure 39.  
 Isonicotinsäure 301.  
 Isonitrosobarbitursäure 170.  
 Isophthalsäure 256.  
 Isopropylalkohol 113.  
 Isopropylamin 123.  
 Isopropylbenzol 259.  
 Isopropylbromid 112.  
 Isopropylchlorid 112.  
 Isopropyldimethylcarbinol 184.  
 Isopropylglycol 117.  
 Isopropylglycolsäure 118.  
 Isopropyljodid 112.  
 Isopropylmethylcarbinol 145.  
 Isopropylverbindungen 111.  
 Isopurpursäure 210.  
 Itaconsäure 149.
- J**alapenharz 298.  
 Jalapin 323.  
 Jalapinol 323.  
 Jervin 316.  
 Jod, Bestimmung des 2. 345.  
 Jodäthyl 81.  
 Jodbenzol 206.  
 Jodecyan 63.  
 Jodgrün 255.

- Jodkohlenstoff 21.  
 Jodmethyl 18.  
 Jodoform 20.  
 Judenpech 298.
- K**affeensäure 264.  
 Kaffein 172.  
 Kairin 305.  
 Kakodyl 74.  
 Kakodyloxyd 74.  
 Kakodylsäure 74.  
 Kaliumacetat 93.  
 Kaliumcyanat 67.  
 Kaliumcyanid 58.  
 Kaliumeisencyanür 60.  
 Kartoffelstärke 162.  
 Kautschuk 298.  
 Keratin 338.  
 Ketone 115.  
 Kieselsäure-Methyläther 77.  
 Kleber 335.  
 Kleesalz 104.  
 Kleesäure 103.  
 Knallquecksilber 70.  
 Knallsäure 70.  
 Knallsilber 70.  
 Knoblauchöl 127.  
 Knochenleim 338.  
 Knorpelleim 338.  
 Kobalticyankalium 62.  
 Kohlenhydrate 155.  
 Kohlenoxysulfid 38.  
 Kohlensäure 36.  
 Kohlenstoff, Bestimmung des 2.  
   341.  
 Kohlenstofftetrachlorid 20.  
 Kohlenwasserstoffe 14.  
   — gesättigte 15. 175.  
   — ungesättigte 15. 177.  
 Komensäure 311.  
 Kossin 328.  
 Kreatin 173.  
 Kreatinin 173.  
 Kreosol 244.  
 Kreosot 245.  
 Kresole 232.  
 Kresotinsäure 327.  
 Krümelzucker 156.
- Krystallin 334.  
 Kümmelöl 296.  
 Kumis 161.  
 Kupferacetat 94.  
 Kyanmethin 64.  
 Kynurensäure 306.  
 Kynurin 306.
- L**actamid 119.  
 Lactaminsäure 119.  
 Lactid 119.  
 Lactone 133.  
 Lactose 159.  
 Lakmus 244.  
 Lanthopin 309.  
 Laudanin 309.  
 Laudanosin 309.  
 Laurostearinsäure 152.  
 Lecithin 336.  
 Legumin 334.  
 Leim 338.  
 Leimzucker 102.  
 Leinöl 155.  
 Leinölsäure 153.  
 Lepidin 305.  
 Leucin 148.  
 Leucinsäure 148.  
 Leukanilin 252.  
 Leukolin 304.  
 Leukorosolsäure 254.  
 Levulosan 160.  
 Levulose 159.  
 Lichenin 163.  
 Ligroin 180.  
 Linkswensäure 139.  
 Löffelkrautöl 297.  
 Lophin 235.  
 Lutidin 301.  
 Lutidinsäure 302.  
 Lycin 317.
- M**agnesiummethyl 76.  
 Maleinsäure 142.  
 Malonsäure 120.  
 Malonylharnstoff 169.  
 Maltose 162.  
 Mandelöl 155.

- Mandelsäure 255.  
 Manganicyankalium 62.  
 Manganocyankalium 62.  
 Mannit 150.  
 Mannitsäure 150.  
 Margarinsäure 188.  
 Mastix 298.  
 Mauveïn 253.  
 Mekonidin 309.  
 Mekonin 310.  
 Mekonsäure 311.  
 Melamin 69.  
 Melanurensäure 362.  
 Melezitose 161.  
 Melilotsäure 264.  
 Melissinsäure 188.  
 Melissylalkohol 153.  
 Melitose 161.  
 Mellithsäure 266.  
 Mellophansäure 266.  
 Menthol 293.  
 Mercaptan 105.  
 Mesaconsäure 149.  
 Mesitylen 115. 259.  
 Mesitylensäure 259.  
 Mesityloxyd 115.  
 Mesoxalsäure 123.  
 Mesoxylharnstoff 168.  
 Metaldehyd 90.  
 Metastyrol 263.  
 Metaverbindungen 202.  
 Metaweinsäure 137.  
 Methacrylsäure 142.  
 Methan 16.  
 Methenyldiphenyldiamin 217.  
 Methyläther 29.  
 Methyläthyläther 87.  
 Methyläthylamin 193.  
 Methyläthylbenzol 259.  
 Methyläthyllessigsäure 146.  
 Methyläthylketon 132.  
 Methylal 30.  
 Methylaldehyd 30.  
 Methylalkohol 24.  
 Methylamin 47.  
 Methylamylbenzol 278.  
 Methylanilin 215.  
 Methylarsinsäure 75.  
 Methylbenzol 229.  
 Methylbromid 17.  
 Methylcarbylamin 64.  
 Methylchinoline 305.  
 Methylchlorid 17.  
 Methylcrotonsäure 147.  
 Methylcyanid 64.  
 Methylenbromid 18.  
 Methylenchlorid 18.  
 Methylendisulfosäure 40.  
 Methylenjodid 18.  
 Methylenmethylat 30.  
 Methylglycocoll 173.  
 Methylguanidin 173.  
 Methylharnstoff 53.  
 Methyljodid 18.  
 Methylmercaptan 36.  
 Methylmetaldehyd 30.  
 Methylnaphtalin 286.  
 Methylnitrolsäure 70.  
 Methyloxalsäure 104.  
 Methyloxyd 29.  
 Methylphenylketon 238.  
 Methylphosphin 72.  
 Methylphosphinsäure 72.  
 Methylphosphoniumjodid 72.  
 Methylphosphorsäure 77.  
 Methylpropylbenzol 265.  
 Methylpyridin 300.  
 Methylquecksilber 76.  
 Methylquecksilberjodid 76.  
 Methylschwefelsäure 29. 76.  
 Methylsenfö 68.  
 Methylsulfaldehyd 37.  
 Methylsulfat, prim. 29.  
 —, secund. 29.  
 Methylsulfhydrat 36.  
 Methylsulfon 41.  
 Methylsulfosäure 40.  
 Methyluramin 173.  
 Methylurethan 50.  
 Methylviolett 252.  
 Methylwasserstoff 16.  
 Methylxanthogensäure 39.  
 Methylzinkjodid 75.  
 Milchsäure 118.  
 Milchsäureäther 119.  
 Milchsäureanhydrid 119.  
 Milchsäure Salze 119.  
 Milchzucker 160.

- Mirbanöl 206.  
 Mohnöl 155.  
 Molecül, Bestimmung des 4. 346.  
 Molecularformel 4.  
 Monacetin 121.  
 Monobrombenzol 206.  
 Monobrombernsteinsäure 135.  
 Monobromcampher 292.  
 Monobromnaphtalin 282.  
 Monochloraceton 115.  
 Monochloräther 87.  
 Monochloräthylen 82.  
 Monochloräthylenchlorid 81.  
 Monochloräthylidenchlorid 81.  
 Monochlorbenzoësäure 239.  
 Monochlorbenzol 205.  
 Monochlorbenzylchlorid 231.  
 Monochlorchinon 210.  
 Monochloressigsäure 99.  
 Monochlorhydrin 122.  
 Monochlornaphtalin 282.  
 Monochlornaphtalintetrachlorid 282.  
 Monochlorphenol 209.  
 Monochlorphenylchloroform 230.  
 Monochlortoluol 230.  
 Monojodbenzol 206.  
 Mononitrophenol 209.  
 Monophenylharnstoff 219.  
 Monoresorcinphtaleïn 258.  
 Monosulfocarbonsäure 38.  
 Morphin 309.  
 Mucedin 335.  
 Mucin 339.  
 Murexid 169.  
 Mycose 161.  
 Myosin 335.  
 Myristinsäure 152.  
 Myrnsäure 323.  
 Myrrhe 298.  
 Naphtalin 279.  
 Naphtalindichlorid 281.  
 Naphtalindisulfonsäure 283.  
 Naphtalingelb 284.  
 Naphtalinsulfonsäure 283.  
 Naphtalintetrachlorid 281.  
 Naphtalintetrahydrür 282.  
 Naphtalintetrasulfonsäure 283.  
 Naphtazarin 284.  
 Naphtenalkohol 286.  
 Naphtochinolin 305.  
 Naphtochinon 283.  
 Naphtoësäure 285.  
 Naphtol 283.  
 Naphtylamin 285.  
 Narceïn 309.  
 Narcotin 310.  
 Natriumacetat 94.  
 Natriumacetessigäther 96.  
 Natriummethylat 28.  
 Natriumnitromethan 70.  
 Nelkenöl 296.  
 Nelkensäure 296.  
 Neurin 108. 336.  
 Nicotin 308.  
 Nicotinsäure 301.  
 Nitrile 44. 56.  
 Nitroäthan 108.  
 Nitrobarbitursäure 170.  
 Nitrobenzoësäure 240.  
 Nitrobenzol 206.  
 Nitrocellulose 164.  
 Nitrochloroform 70.  
 Nitrococcussäure 327.  
 Nitrocyanmethyl 70.  
 Nitrodulcit 150.  
 Nitroërythrit 141.  
 Nitroform 70.  
 Nitroglycerin 122.  
 Nitrokohlenstoff 70.  
 Nitromannit 150.  
 Nitromethan 70.  
 Nitronaphtalin 282.  
 Nitrophenol 209.  
 Nitrophenylpropionsäure 273.  
 Nitroprussidnatrium 62.  
 Nitrosalicylsäure 247.  
 Nitrosamin 48.  
 Nitrosoconiïn 307.  
 Nitrosoverbindungen 45. 201.  
 Nitrotoluol 232.  
 Nitroverbindungen 45.  
 Nitroweinsäure 137.  
 Nonylalkohol 184.  
 Obstessig 93.  
 Octylalkohol 151.

- Oelbildendes Gas 79.  
 Oele, ätherische 294.  
   — fette 153.  
 Oelsäure 152.  
 Oelsüss 120.  
 Oenanthaldehyd 151.  
 Oenanthol 151.  
 Oenanthylalkohol 151.  
 Oenanthylsäure 151.  
 Olefine 179.  
 Olein 153.  
 Olivenöl 155.  
 Opiansäure 310.  
 Opium 308.  
 Orcein 244.  
 Orcin 244.  
 Oreoselon 328.  
 Orseille 244.  
 Orsellinsäure 325.  
 Orsellsäure 325.  
 Orthoameisensäure 31.  
 Orthoameisensäureäther 35.  
 Orthoessigsäure 93.  
 Orthokohlensäureäther 35.  
 Orthoverbindungen 202.  
 Ostruthin 328.  
 Oxäthylsulfonsäure 85.  
 Oxalantin 170.  
 Oxalsäure 103.  
 Oxalsäureäthyläther 104.  
 Oxalsäure-Methyläther 104.  
 Oxalsäure Salze 104.  
 Oxalursäure 170.  
 Oxalyharnstoff 170.  
 Oxamid 104.  
 Oxaminsäure 104.  
 Oxazobenzoësäuren 240.  
 Oxindol 272.  
 Oxybenzoësäure 247.  
 Oxybuttersäuren 133.  
 Oxychrysin 290.  
 Oxyconiin 308.  
 Oxyessigsäure 101.  
 Oxyhydrochinon 214.  
 Oxyisobuttersäure 133.  
 Oxyneurin 108. 337.  
 Oxysalicylsäure 249.  
 Oxyzimmtsäure 263.
- P**almitin 153.  
 Palmitinsäure 152.  
 Palmöl 155.  
 Pancreatin 334.  
 Papaverin 309.  
 Parabansäure 170.  
 Paraconiin 307.  
 Paraconsäure 149.  
 Paracyan 69.  
 Paraffin 180.  
 Paraffine 177.  
 Paraglobulin 334.  
 Paralbumin 334.  
 Paraldehyd 90.  
 Paramylum 163.  
 Paroxybenzaldehyd 247.  
 Paroxybenzoësäure 248.  
 Paroxybenzylalkohol 248.  
 Paraoxysalicylsäure 249.  
 Paraverbindungen 202.  
 Paraxylylsäure 259.  
 Parvolin 301.  
 Pectinstoffe 165.  
 Pelargonsäure 151.  
 Pelletierin 317.  
 Pentaäthylrosanilin 253.  
 Pentabrombenzol 206.  
 Pentachloraceton 115.  
 Pentachloräthan 82.  
 Pentachlorbenzol 206.  
 Pentachlorbenzalchlorid 230.  
 Pentachlorbenzylchlorid 230.  
 Pentachlornaphtalin 284.  
 Pentachlortoluol 230.  
 Pentamethyläthol 183.  
 Pentamethylrosanilin 253.  
 Peptone 332.  
 Perchloraceton 115.  
 Perchloräthan 82.  
 Perchloräther 87.  
 Perchlorbenzol 206.  
 Perchlorchrysochinon 291.  
 Perchlornaphtalin 282.  
 Perchlorphenol 209.  
 Pergamentpapier 164.  
 Persulfocycansäure 67.  
 Perubalsam 298.  
 Petersilienöl 297.  
 Petroleum 180.

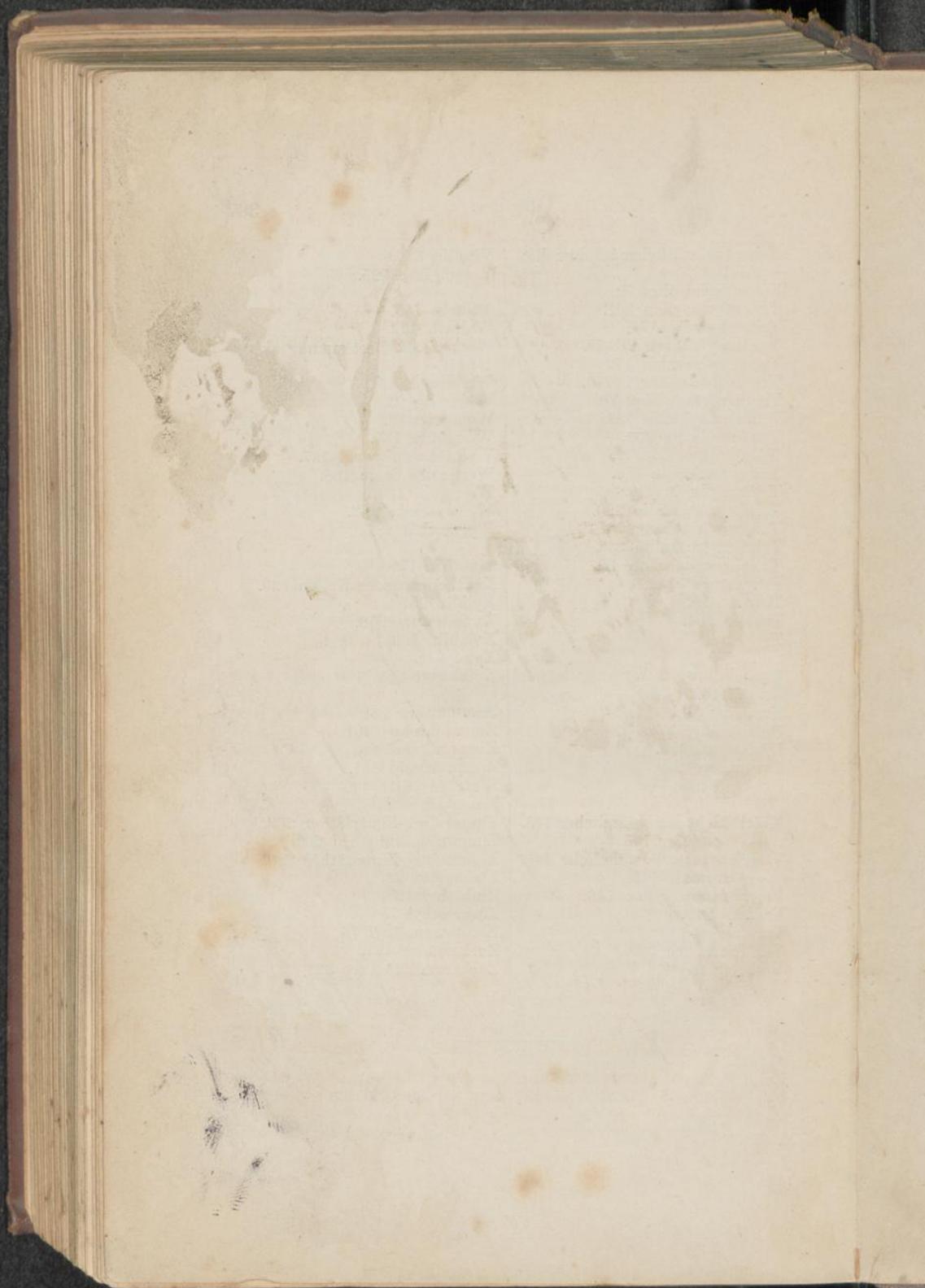
- Petroleumäther 180.  
Peucedanin 328.  
Pfefferminzcampher 293.  
Pflanzenalbumin 332.  
Pflanzencasein 334.  
Pflanzenfaser 163.  
Pflanzenfibrin 335.  
Pflanzenschleim 165.  
Pflaster 154.  
Phenanthren 287.  
Phenetol 210.  
Phenol 207.  
Phenoläthyläther 210.  
Phenoldisulfonsäure 211.  
Phenolphtalein 257.  
Phenolphtalin 257.  
Phenolphtalidein 257.  
Phenolphtalidin 257.  
Phenolmethyläther 210.  
Phenolsulfhydrat 211.  
Phenolsulfonsäure 210.  
Phenose 268.  
Phenylacetylen 263.  
Phenyläther 210.  
Phenyläthylen 263.  
Phenylallylalkohol 241.  
Phenylamidoessigsäure 236.  
Phenylchloroform 230.  
Phenylenaldehydin 221.  
Phenylendiamin 221.  
Phenyllessigsäure 255.  
Phenylglycolsäure 255.  
Phenylglyoxylsäure 256.  
Phenylharnstoff 219.  
Phenylhydrazin 225.  
Phenylphosphin 226.  
Phenylpyridindicarbonsäure 306.  
Phenylsenfö 220.  
Phenylthioharnstoff 218.  
Phloretin 322.  
Phloridzin 322.  
Phloroglucin 214.  
Phoron 115.  
Phosgen 36.  
Phosphencylchlorid 226.  
Phosphenylige Säure 226.  
Phosphenyloxychlorid 226.  
Phosphenylsäure 226.  
Phosphenyltetrachlorid 226.  
Phosphine 70.  
Phosphor, Bestimmung des 2. 345.  
Phosphordimethyl 73.  
Phosphorsäure-Methyläther 77.  
Phtalsäure 256.  
Phtalsäureanhydrid 256.  
Physostigmin 317.  
Picen 257. 291.  
Picolin 300.  
Picolindicarbonsäure 302.  
Picolinsäure 301.  
Pierotoxin 327.  
Pikramin 210.  
Pikraminsäure 210.  
Pikrinsäure 209.  
Pikrinsaures Kalium 210.  
Pikroerythrin 325.  
Pilocarpin 316.  
Pimelinsäure 191.  
Pinakoline 116.  
Pinakolyalkohol 183.  
Pinakon 116.  
Pinit 151.  
Piperidin 317.  
Piperin 316.  
Piperinsäure 317.  
Polychroit 326.  
Polyglycerine 123.  
Polyglycole 101.  
Polyglycolsäuren 102.  
Polymerisation 30. 360.  
Prehnitsäure 266.  
Propan 111.  
Propionamidin 109.  
Propionimidoäther 109.  
Propionitril 109.  
Propionsäure 117.  
Propionsäure-Aethyläther 192.  
— -Methyläther 192.  
Propyläthylcarbinol 183.  
Propylaldehyd 113.  
Propylalkohol 112.  
Propylamin 123.  
Propylbenzol 258.  
Propylbromid 112.  
Propylchlorid 112.  
Propyldiäthylcarbinol 184.  
Propyldimethylcarbinol 183.  
Propylen 111.

- Propylenchlorid 112.  
 Propylencyanid 147.  
 Propylglycol 117.  
 Propylglycolsäure 118.  
 Propyljodid 112.  
 Propylmethylcarbinol 145.  
 Propylverbindungen 111.  
 Propylwasserstoff 111.  
 Proteide 335.  
 Proteinstoffe 331.  
 Protocatechusäure 249.  
 Protopin 309.  
 Pseudobutylchlorid 129.  
 Pseudobutylen 130.  
 Pseudocumol 258.  
 Pseudomorphin 309.  
 Ptomaine 318.  
 Ptyalin 334.  
 Purpurin 290.  
 Purpuroxanthin 290.  
 Purpursäure 169.  
 Purpursulfosäure 270.  
 Pyren 291.  
 Pyridinbasen 299.  
 Pyridin 300.  
 Pyridincarbonsäure 301.  
 Pyridindicarbonsäure 302.  
 Pyridintricarbonsäure 302.  
 Pyrochinon 291.  
 Pyrogallol 213.  
 Pyrogallussäure 213.  
 Pyromekonsäure 311.  
 Pyromellithsäure 266.  
 Pyroterebinsäure 190.  
 Pyroxilin 164.  
 Pyrrol 320.  
 Pyrrolroth 320.
- Q**uassin 328.  
 Quecksilberdiäthyl 108.  
 Quecksilberdimethyl 76.  
 Quecksilbermethyljodid 76.  
 Quecksilberdiphenyl 226.  
 Quercetin 322.  
 Quercetinsäure 323.  
 Quercit 151.  
 Quercitrin 322.
- R**echtswinsäure 139.  
 Resorcin 211.  
 Resorcinphtaleinanhydrid 258.  
 Reten 291.  
 Rhodanammonium 68.  
 Rhodankalium 68.  
 Rhodanwasserstoffsäure 67.  
 Rhoeadin 309.  
 Rhoegenin 309.  
 Ricinusöl 155.  
 Ricinusölsäure 153.  
 Roccellsäure 191.  
 Rohrzucker 159.  
 Römisch-Kümmelöl 296.  
 Rosanilin 251.  
 Rosenöl 297.  
 Rosolsäure 254.  
 Ruberythrinssäure 289.  
 Ruficoccin 326.  
 Rufigallussäure 290.  
 Rufiopin 290.
- S**äurechloride 97.  
 Salicin 321.  
 Salicylaldehyd 245.  
 Salicylalkohol 245.  
 Salicylamid 246.  
 Salicylige Säure 245.  
 Salicylimid 247.  
 Salicylsäure 246.  
 Salicylsäure-Anhydrid 247.  
 Saligenin 245.  
 Saliretin 245.  
 Salpetersäure-Aethyläther 86.  
 Salpetersäure-Diazobenzoësäure 241.  
 Salpetersäure-Glycerinäther 122.  
 Salpetersäure-Methyläther 77.  
 Salpetrigsäure-Aethyläther 86.  
 Santalin 326.  
 Santonin 327.  
 Santoninsäure 327.  
 Sapogenin 323.  
 Saponin 323.  
 Sarkin 171.  
 Sarkosin 173.  
 Sauerstoff, Bestimmung des 2.  
 Schellack 297.

- Schiessbaumwolle 164.  
 Schlagende Wetter 17.  
 Schleimharze 297.  
 Schleimsäure 151.  
 Schleimstoff 339.  
 Schleimzucker 159.  
 Schwefel, Bestimmung des 2. 345.  
 Schwefeläther 86.  
 Schwefeläthyl 106.  
 Schwefelcyanwasserstoffsäure 67.  
 Schwefelkohlenstoff 37.  
 Schwefelkohlenstoffhydrat 40.  
 Schwefelmethyl 37.  
 Schwefelsäure-Methyläther 29.  
 77.  
 Sebacinsäure 192.  
 Seidenfibrin 339.  
 Seifen 154.  
 Seignettesalz 138.  
 Senföl 126. 297.  
 Senföle 67.  
 Serum 334.  
 Silberacetat 94.  
 Siliciummethyl 76.  
 Silicoessigsäure 74.  
 Sinapin 317.  
 Sinapinsäure 317.  
 Sinapolin 127.  
 Sinkalin 108.  
 Smilacin 329.  
 Solanidin 318.  
 Solanin 318.  
 Sorbin 165.  
 Spartein 308.  
 Stärkemehl 161.  
 Stearin 153.  
 Stearinsäure 152.  
 Steinkohlentheercreosot 245.  
 Stickstoff, Bestimmung des 2. 344.  
 Stilben 236.  
 Stinkasant 298.  
 Storax 298.  
 Strychnin 314.  
 Styphninsäure 212.  
 Styracin 261.  
 Styrol 263.  
 Styrylamin 261.  
 Styrylchlorid 261.  
 Suberinsäure 191.  
 Substitution 6.  
 Succinamid 134.  
 Succinimid 134.  
 Succinylchlorid 134.  
 Succinylsäure 134.  
 Sulfaldehyd 106.  
 Sulfinverbindungen 106.  
 Sulfobenzamid 242.  
 Sulfobenzaminsäure 242.  
 Sulfobenzid 207.  
 Sulfobenzoësäure 241.  
 Sulfobenzoylbichlorid 242.  
 Sulfobenzoylchlorid 241.  
 Sulfocarbamid 54.  
 Sulfocarbaminsäure 54.  
 Sulfocarbamil 220.  
 Sulfocarbamilamid 218.  
 Sulfocarbamilid 219.  
 Sulfocarbonylchlorid 40.  
 Sulfocyanäthyl 110.  
 Sulfocyanallyl 127.  
 Sulfocyanammonium 68.  
 Sulfocyankalium 68.  
 Sulfocyanensäure 67.  
 Sulfocyanensäure-Aethyläther 110.  
 Sulfocyanensäure-Methyläther 68.  
 Sulfonessigsäure 99.  
 Sulfokohlensäure 40.  
 Sumpfgas 16.  
 Synaptase 158.  
 Synthetische Methoden zur Erkennung der Constitution der Körper 354.  
**Tannin** 250.  
 Tartrelsäure 137.  
 Tartronsäure 123.  
 Tartronylharnstoff 168.  
 Taurin 85.  
 Taurocholsäure 329.  
 Terebinsäure 296.  
 Terephtalsäure 256.  
 Terpentin 295.  
 Terpentinöl 295.  
 Terpin 295.  
 Tertiäres Butylchlorid 129.  
 — Butyljodid 129.  
 Tetrabrombenzol 206.

- Tetrabromfluoresceïn 258.  
 Tetrabromnaphtalin 282.  
 Tetrachloraceton 115.  
 Tetrachloräther 87.  
 Tetrachloräthylen 83.  
 Tetrachlorbenzole 206.  
 Tetrachlorbenzalchlorid 230.  
 Tetrachlorbenzylchlorid 230.  
 Tetrachlorchinon 213.  
 Tetrachlornaphtalin 281.  
 Tetrachlorphenylchloroform 230.  
 Tetrachlortoluol 230.  
 Teträthylammoniumjodid 107.  
 Teträthylammoniumhydrat 108.  
 Tetrabromfluoresceïn 258.  
 Tetrahydrochinolin 305.  
 Tetrahydrooxychinolin 305.  
 Tetrahydroptalsäure 268.  
 Tetramethylammoniumjodid 48.  
 Tetramethylammoniumhydrat 48.  
 Tetramethylarsoniumjodid 74.  
 Tetramethylarsoniumhydrat 74.  
 Tetramethylbenzol 265.  
 Tetramethylphosphoniumjodid 72.  
 Tetramethylphosphoniumhydrat 72.  
 Tetramethylsilicium 76.  
 Tetramethylstiboniumjodid 75.  
 Tetramethylstiboniumhydrat 75.  
 Tetranitronaphtalin 282.  
 Tetraphenol 320.  
 Tetrol 320.  
 Thebain 309.  
 Thebenin 309.  
 Theïn 172.  
 Theobromin 172.  
 Thiacetsäure 107.  
 Thiacetsäureanhydrid 107.  
 Thialdin 90.  
 Thioharnstoff 54.  
 Thiophen 320.  
 Thiosinamin 127.  
 Thymin 296.  
 Thymianöl 296.  
 Thymol 266.  
 Tiglinsäure 147.  
 Tolubalsam 298.  
 Toluchinoline 305.  
 Toluidin 251.  
 Toluol 229.  
 Tolyalkohol 254.  
 Toluylsäure 255.  
 Traubensäure 139.  
 Traubenzucker 156.  
 Trehalose 161.  
 Triacetamid 98.  
 Triacetin 121.  
 Triäthylamin 107.  
 Triäthylarsin 109.  
 Triäthylcarbinol 183.  
 Triäthylendiamin 108.  
 Triäthylenglycol 101.  
 Triäthylphosphin 108.  
 Triäthylphosphinoxyd 109.  
 Triäthylstibin 109.  
 Triäthylsulfinjodid 106.  
 Triamidobenzol 221.  
 Triamidonaphtalin 285.  
 Triamidophenol 210.  
 Triamylamin 193.  
 Tribenzylamin 242.  
 Tribenzylphosphin 242.  
 Tribrombenzol 206.  
 Tribromnaphtalin 282.  
 Trichloraceton 115.  
 Trichloräthylen 83.  
 Trichlorbenzalchlorid 230.  
 Trichlorbenzole 205.  
 Trichlorbenzylchlorid 230.  
 Trichlorchinon 212.  
 Trichloressigsäure 99.  
 Trichlorhydrin 122.  
 Trichlorhydrotoluchinon 245.  
 Trichlornaphtalin 281.  
 Trichlorphenol 209.  
 Trichlorphenose 268.  
 Trichlorphenylchloroform 230.  
 Trichlortoluchinon 245.  
 Trichlortoluol 231.  
 Trimellithsäure 260.  
 Trimesinsäure 260.  
 Trimethylamin 47.  
 Trimethylarsin 74.  
 Trimethylbenzol 258.  
 Trimethylbismuthin 75.  
 Trimethylcarbinol 130.  
 Trimethyllessigsäure 146.

- Trimethyloxäthylammoniumchlorid 108.  
 Trimethylphosphin 72.  
 Trimethylpyridin 301.  
 Trimethylstibin 75.  
 Trimethylstibinjodid 75.  
 Trimethylxanthin 172.  
 Trinitrobenzoësäure 240.  
 Trinitrocyanmethyl 70.  
 Trinitronaphtalin 282.  
 Trinitrophenol 209.  
 Trinitroresorcin 212.  
 Trioxynaphtalin 284.  
 Triphenylamin 220.  
 Triphenylguanidin 220.  
 Triphenylmethan 258.  
 Triphenylrosanilin 253.  
 Trisulfocarbonsäure 38.  
 Tropasäure 315.  
 Tropin 315.  
 Tunicin 164.  
 Tyrosin 332.  
  
**U**mbelliferon 265.  
 Uramil 169.  
 Urethane 50.  
 Uroxansäure 171.  
 Usninsäure 325.  
 Uvitinsäure 259.  
 Uvitoninsäure 302.  
  
**V**aleraldehyd, gewöhnlicher 145.  
 — normaler 145.  
 Valeriansäure, gewöhnliche 146.  
 — normale 145.  
 Valeriansaure Salze 146.  
 Vanillin 249.  
 Veratrin 316.  
 Veratrumsäure 249.  
 Verbrennung 2.  
  
 Vitellin 336.  
 Vulpinsäure 325.  
  
**W**achs 153.  
 Walrath 152.  
 Wasserstoff, Bestimmung des 2  
 341.  
 Weihrauch 298.  
 Weinessig 93.  
 Weingeist 83.  
 Weinsäure 137.  
 Weinsäureanhydrid 137.  
 Weinsaure Salze 138.  
 Weinstein 138.  
 Weizenstärke 162.  
 Wermuthöl 297.  
  
**X**anthin 171.  
 Xanthogensaures Kalium 39.  
 Xylidin 257.  
 Xylidinsäure 259.  
 Xyloidin 162.  
 Xylol 254.  
 Xylolsäure 259.  
  
**Z**immtäther 261.  
 Zimmtaldehyd 261.  
 Zimmtalkohol 261.  
 Zimmtchlorid 261.  
 Zimmtöl 261.  
 Zimmtsäure 262.  
 Zimmtsäure-Benzyläther 263.  
 Zimmtsäureanhydrid 262.  
 Zimmtsäure-Zimmtäther 263.  
 Zinkacetat 94.  
 Zinkäthyl 108.  
 Zinkmethyl 75.  
 Zinntetramethyl 76.  
 Zuckersäure 151.  
 Zuckervanillinsäure 322.



Verlag von **Robert Oppenheim** in Berlin.

---

Unlängst erschienen:

**Tabellen**  
der  
**Kohlenstoffverbindungen**  
nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet.

Von

**M. M. Richter.**

Gr. 8°. 33 Bogen. Preis geb. Mk. 11,00, geb. M. 12,00.

(Auszüge aus den Urtheilen der Presse.)

Prof. Cl. Winkler in Freiberg in „Deutsche Literaturzeitung“: Wenn der Verf. es unternommen hat eine systematische Zusammenstellung aller zur Zeit bekannten Kohlenstoff-Verbindungen zu geben, so dürfte solches, eine Riesearbeit umfassende Beginnen, mit allgemeinstem Danke anerkannt werden. Denn mit Hilfe des vorliegenden Buches wird es fortan möglich sein, sich im Augenblick mit dem allen bekannt zu machen, was als das Wissensnötigste gilt, wenn es sich darum handelt, Charakter und Geschichte irgend einer organischen Verbindung festzustellen, u. s. w.

Prof. E. Schmidt in Halle a. S. in „Zeitschrift für Naturwissenschaften“: Zweck des Werkes ist das Aufsuchen einer organischen Verbindung in der dazu gehörigen Literatur möglichst zu erleichtern so wie zu verhindern, dass dem Suchenden diese oder jene in der Literatur verstreute Angabe entgehe und dürfte dasselbe in Rücksicht auf die sorgfältige Anfertigung, Uebersichtlichkeit und leichte Handhabung denjenigen willkommen sein, welche auf dem Gebiete der wissenschaftl. Chemie ihre Thätigkeit entfalten —

Biedermann's Chem.-Technisches Jahrbuch: Wir wollen nicht verkennen, dass das Richter'sche Buch für manche Fälle sehr angenehm zu benutzen ist, so z. B. um mit einem Blick alle bekannten Isomeriefälle einer Verbindung zu übersehen. Die Literaturangaben machen das Werk sogar zu einem sehr brauchbaren Hilfsmittel.

---

**Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen.**  
Mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Kaiserlichen Marine. Herausgegeben von **Dr. G. Neumayer**, Director der Deutschen Seewarte in Hamburg. Mit 56 Holzstichen und drei lithograph. Tafeln. gr. 8. VIII u. 696 Seiten. Geh. M. 18,00, geb. M. 20,00.

---

**Mittheilungen, Photographische.** Zeitschrift des Vereins zur Förderung der Photographie zu Berlin, herausgegeben von Prof. Dr. **Hermann W. Vogel**, Lehrer der Photographie und Photochemie a. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin. Gr. Lex. 8. Jährlich 24 Hefte mit sechs Kunstbeilagen und Holzstichen. 1884/85. XXI. Jahrg. Preis: jährl. M. 10,00, halbjährl. M. 5,00. Probenummern postfrei und unberechnet.

---

**Pansch, Dr. A., Prof. a. d. Universität Kiel. Grundriss der Anatomie des Menschen.** gr. 8. VIII u. 575 Seiten mit 398 in den Text gedruckten Holzstichen nach Zeichnungen des Verf. Geh. M. 13,50, geb. M. 15,00.

---

**Pinner, Dr. A., Prof. a. d. Universität Berlin. Einleitung in die anorganische Chemie.** 8. 2. Auflage. 50 Seiten. M. 1,00.

---

— **Repetitorium der anorganischen Chemie.** Mit besonderer Rücksicht auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie bearbeitet. Mit 28 Holzstichen 5. Aufl. 8°. 26<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Bogen. Geh. M. 7,50, geb. M. 8,00.

Verlag von **Robert Oppenheim** in Berlin.

Post, Dr. Jul., Prof. d. Chemie a. Polytechnikum Hannover. **Grundriss der chemischen Technologie**. I. Hälfte: Fabrikation der Rohproducte. Mit 41 Holzstichen im Texte, 46 Uebersichtstabellen, 1 Holzstichtafel und 2 Tafeln in Steindruck. 8. XII u. 467 Seiten. M. 11,00.

II. Hälfte: Fabrikation der Endproducte. Mit 44 Holzstichen im Texte. 4 Uebersichtstabellen, 8 Holzstichtafeln und 2 Tafeln in Steindruck. 8. VIII u. 709 Seiten. M. 14,00.

Rosenthal, Dr. J., Prof. d. Physiologie u. Gesundheitspflege a. d. Univers. Erlangen. **Bier und Brauntwein** und ihre Bedeutung für die Volksgesundheit. gr. 8°. 51 Seiten. M. 1,00.

Schützenberger, Dr. P., Prof. der Chemie an der Gewerbeschule zu Mühlhausen und Vorsteher des chemischen Laboratorium an Collège de France. **Die Farbstoffe** mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei und Druckerei. Autor. deutsche Uebersetzung bearbeitet von Dr. Hermann Schröder. Zwei Bände. gr. 8. 543 u. 623 Seiten. Mit 38 Holzstichen, 1 Kupfertafel und 81 Zeugproben auf 48 Mustertafeln. M. 20,00

Vogel, Hermann W., Prof. Dr., Lehrer der Photochemie und Spectralanalyse a. d. Königl. Technischen Hochschule zu Berlin. **Lehrbuch der Photographie**. Photographische Chemie, Praxis und Aesthetik. 3. gänzlich umgearb., verbess. u. vermehrte Auflage. Mit 1 Farbentafel, 1 danach gefertigten Lichtdrucke von Obernetter, 1 Tafel mit 4 photograph. Beleuchtungsstudien und 250 Holzstichen. gr. 8. XII u. 580 Seiten. M. 12,00.

— **Die Fortschritte der Photographie seit dem Jahre 1879**. Uebersicht der hervorragendsten auf photographischem und photochemischem Gebiete in den letzten vier Jahren erfolgten Entdeckungen, mit specieller Berücksichtigung der Emulsionsphotographie und einem Anhang: **Photographie für Amateure**. Zugleich als Ergänzung zur 3. Auflage von des Verf. Lehrbuch der Photographie. Mit 56 Holzstichen. gr. 8°. VIII u. 168 Seiten. M. 4,50.

— **Practische Spectral-Analyse irdischer Stoffe**. Anleitung zur Benutzung der Spectralapparate in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse organischer und unorganischer Körper im Hüttenwesen, bei der Prüfung von Mineralien, Farbstoffen, Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, bei physicalischen und physiologischen Untersuchungen u. s. w. Mit 136 Holzstichen u. 3 Tafeln. 8°. VIII u. 398 Seiten. M. 8,00.

Wurtz, A., Decan und Prof. der Chemie an der medicin. Facultät zu Paris. **Geschichte der chemischen Theorien** seit Lavoisier bis auf unsere Zeit. Deutsch herausg. von Alphons Oppenheim, Dr. phil., Privatdocent an der Universität Berlin. 8. VIII u. 164 Seiten. M. 2,50.

