Pinner

Repetitorium

der

Organischen Chemie

II. Auflage

REPETITORIUM

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

Weigel, stud. pharm.
Dillenburg (Nassau).

REPETITORIUM

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

MIT BESONDERER RÜCKSICHT
AUF DIE STUDIERENDEN DER MEDIZIN
UND PHARMAZIE

BEARBEITET

VON

ADOLF PINNER

ELFTE VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

HANNOVER
VERLAG VON GEBRÜDER JÄNECKE
1901

Druck von Gebrüder Jänecke, Hannover.

Vorrede zur ersten Auflage.

Das vorliegende kleine Repetitorium hat den Zweck, Anfängern und solchen Studierenden, welche nicht ausschliesslich der Chemie sich widmen (namentlich Pharmazeuten und Medizinern), als Leitfaden neben einem Kolleg der organischen Chemie zu dienen.

Die neuesten Anschauungen über den Bau der organischen Verbindungen sind darin wiedergegeben, überall, wo die Struktur eines Körpers bereits erschlossen ist, ist die Konstitutionsformel 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 nebeneinander 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 pedantischer Kleinlichkeit durchgeführt, vielmehr auf die genetischen Beziehungen, soweit 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 Reaktionen angegeben worden.

Berlin, Februar 1872.

A. Pinner.

Vorrede zur elften Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage des Repetitoriums sind nahezu drei Jahrzehnte verflossen. Während dieser Zeit ist unsere Kenntnis der Methoden zur Gewinnung organischer Verbindungen in ungeahnter Weise gewachsen. Unsere Anschauungen über den Aufbau der Moleküle haben sich nicht nur erweitert und vertieft, sondern haben auch mancherlei Aenderung erfahren. Die Zahl der bekannt gewordenen Körperklassen ist allmählich bis fast zur Unübersichtlichkeit angewachsen.

So ist denn auch das Gewand, in welchem das Repetitorium zuerst erschien, immer enger und enger geworden: der gesamte Bau wurde durch die vielen kleinen Anbauten immer verwickelter und unregelmässiger. Ausserdem machte die bisherige Anordnung des Stoffes nach Kohlenstoffreihen häufigere Wiederholungen erforderlich. Ich habe deshalb mich entschliessen müssen, das Büchlein vollständig umzuarbeiten, den Inhalt neu zu ordnen, das Schwergewicht auf die Darlegung der gemeinsamen Eigenschaften der verschiedenen Körperklassen zu legen, hauptsächlich diejenigen Methoden auseinanderzusetzen, welche zur Darstellung und zur chemischen Umsetzung ganzer Körpergruppen bekannt geworden sind, dagegen die Beschreibung der Einzelverbindungen mit Ausnahme der allerwichtigsten möglichst zu beschränken. Daher ist auch die allgemein übliche Anordnung des Stoffes nach Körperklassen benutzt worden.

Im übrigen bin ich bestrebt geblieben, die zur Zeit geltenden Anschauungen über den Aufbau der Verbindungen möglichst elementar zu entwickeln und lediglich die Kenntnis der allereinfachsten anorganischen Verbindungen vorauszusetzen.

Der Umfang des Buches hat infolge der Neuordnung wesentlich verringert werden können, ohne den Inhalt nennenswert zu vermindern.

Berlin, September 1901. A. Pinner.

Inhalt.

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, weil die Anzahl dieser Verbindungen ausserordentlich gross war, und namentlich weil dieselben, soweit sie in der Natur vorkommen, mit nur wenigen Ausnahmen durch den Lebensprozess des tierischen oder pflanzlichen Organismus erzeugt werden und die in damaliger Zeit angestellten Versuche, sie aus ihren Elementen darzustellen, scheiterten. Man nahm an, dass sie auf chemischem Wege überhaupt nicht erzeugt werden könnten, dass sie vielmehr in der organischen Natur unter Mitwirkung einer geheimnisvollen Kraft, die man Lebenskraft nannte, entständen, und bezeichnete sie als organische Verbindungen. So entstand der Name organische Chemie. Obwohl es nun seither gelungen ist, sehr viele solcher Stoffe aus den Elementen zusammenzusetzen, und die Annahme einer Lebenskraft hat schwinden müssen, hat man doch den Namen organische Chemie beibehalten, wenn auch dieser Teil der allgemeinen Chemie besser als Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen wäre.

Die in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen enthalten neben Kohlenstoff meist nur wenige Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, entweder eines derselben oder zwei von ihnen oder endlich alle drei mit Kohlenstoff verbunden. 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.

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 CO_2, der Wasserstoff zu Wasser H_2O oxydiert, „verbrannt" wird. Diese Operation nennt man Verbrennung. Das Wasser wird in einem mit trockenem Chlorcalcium, die Kohlensäure in einem mit Kalilauge gefüllten Apparate absorbiert, beide Apparate werden vor und nach der Verbrennung gewogen und so die Gewichtmengen des Wassers und der Kohlensäure ermittelt. Daraus berechnet man das Gewicht des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs.

Der Sauerstoff wird nicht direkt bestimmt, sein Gewicht vielmehr aus dem an 100 Proz. fehlenden Gewichte der Summe aller anderen Bestandteile berechnet.

Der Stickstoff wird entweder bestimmt, indem man die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz in der Weise leitet, dass der Stickstoff als Gas entweicht, über Kalilauge aufgesammelt und aus seinem Volumen mit Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes sein Gewicht berechnet wird, oder man erhitzt die Substanz mit einem Gemisch von Natriumhydroxyd und Kalk (Natronkalk), wodurch der Stickstoff in Ammoniak übergeführt und dessen Menge bestimmt wird.

Chlor, Brom, Jod werden nach Zersetzung der organischen Substanz (durch Glühen derselben mit gebranntem Kalk oder durch vollständige Oxydation derselben mittels 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 Natriumkarbonat oder Erhitzen 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 Bestandteile einer organischen Substanz ermittelt worden sind, so bilden die gefundenen Prozentzahlen die erste Grundlage zur Feststellung der chemischen Formel der Verbindung. Wir kennen die Gewichtsmengen, welche

je einem Atom eines jeden Elements, das wir als Bestandteil der untersuchten Substanz gefunden haben, entsprechen, wissen z. B., dass je 12 Gewichtsteile Kohlenstoff aus genau so vielen Atomen Kohlenstoff bestehen, wie 16 Gewichtsteile Sauerstoff aus Atomen Sauerstoff, und wie 1 Gewichtsteil Wasserstoff aus Wasserstoffatomen. Wir brauchen deshalb die in der Analyse gefundenen Prozentzahlen der einzelnen elementaren Bestandteile nur durch die denselben entsprechenden Atomgewichtszahlen zu dividieren, um das Verhältnis der Atome der verschiedenen Elemente zueinander 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 Proz. Kohlenstoff und 6,6 Proz. Wasserstoff gefunden, so würde die zu 100 Proz. noch fehlende Menge auf Sauerstoff kommen, da dieser aus dem Verluste berechnet werden muss, d. h. 53,4 Proz. Dividieren wir nun, um das Verhältnis der in der Verbindung enthaltenen Atome zueinander zu finden, die gefundenen Prozentzahlen eines jeden Elementes durch das dem betreffenden Elemente 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

$$C + 2H + O \text{ oder } CH_2O.$$

Mit einer so gewonnenen Formel drücken wir keineswegs in jedem Falle die wahre chemische Formel der untersuchten Substanz aus, vielmehr lehrt dieselbe uns eben nur das Verhältnis der einzelnen Atome zueinander kennen. Es giebt nämlich eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche dieses Verhältnis zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, 1C : 2H : 1O, zeigen. 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 untereinander die grössten chemischen und physikalischen Unterschiede. Aber nicht alle diese Verbindungen besitzen dieselbe Molekulargrösse, d. h. nicht alle enthalten im Molekül nur ein Kohlenstoff-, zwei Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom, sondern von einigen

enthält das Molekül zwei Kohlenstoff-, vier Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatome, es ist doppelt so gross als die einfachste Verhältnisformel anzeigt, von anderen enthält das Molekül 3C, 6H und 3O, es ist dreimal so gross, von noch anderen enthält das Molekül sogar 6C und 12H und 6O, es ist sechsmal so gross als CH_2O.

Es wird daher die Aufgabe des Chemikers sein, sobald er die prozentische Zusammensetzung einer Verbindung und damit das Verhältnis der Atome zueinander erforscht hat, die Molekulargrösse dieser Verbindung zu ermitteln. Es führen verschiedene Wege zu diesem Ziele.

1) Wenn die Verbindung ein Gas ist oder, ohne Zersetzung zu erleiden, durch höhere Temperatur in den gasförmigen Zustand übergeführt werden kann, so hat man nur nötig, das Gewicht eines bestimmten Volumens der gasförmigen oder der in den gasförmigen Zustand übergeführten Verbindung zu ermitteln, um die Grösse des Moleküls festzustellen. Denn bekanntlich verhalten sich die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke wie die Molekulargewichte, weil stets ein gleich grosser Raum von einer gleich grossen Anzahl von Molekülen erfüllt ist, die Gase mögen sonst so verschieden wie möglich sein (vergl. anorg. Chem. S. 22). Wenn also das Gewicht irgend eines Volumens Wasserstoff gleich zwei angenommen wird (das Molekulargewicht des Wasserstoffes ist gleich zwei), so muss das Gewicht desselben Volumens Salzsäure $= 36{,}5$ $(H + Cl = 1 + 35{,}5)$ sein. Es wiegt also jedes Volumen Salzsäure $\frac{36{,}5}{2}$ oder 18,25 mal soviel als dasselbe Volumen Wasserstoff, unter denselben Bedingungen gewogen. Wenn wir daher das Molekulargewicht der Salzsäure nicht kennen würden, dagegen gefunden hätten, dass sie 18,25 mal so schwer ist als Wasserstoff bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur, wenn wir ihr Gasvolumgewicht zu 18,25 gefunden hätten, dann brauchten wir dieses Volumgewicht der Salzsäure nur mit zwei zu multiplizieren, um das Molekulargewicht derselben zu erhalten. Das Molekulargewicht 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 (Atomver-

hältnisformel) nach der Analyse durch CH_2O ausgedrückt wird, gefunden, dass ihr Volumgewicht $= 30$ sei, d. h. dass sie, im gasförmigen Zustande gewogen, 30mal so schwer als Wasserstoff sei, so würde ihr Molekulargewicht $30 \times 2 = 60$ sein. Nun ist aber das Gewicht einer Substanz, deren Formel durch CH_2O ausgedrückt wird, $= C + 2H + O = 12 + 2 + 16 = 30$, die Molekularformel unserer Substanz muss also doppelt so gross sein als CH_2O, d. h. $2C + 4H + 2O = C_2H_4O_2$.

Angenommen, wir hätten das Volumgewicht einer andern Substanz, deren einfachste Formel durch CH_2O ausgedrückt wird, zu 45 gefunden, so würde das Molekulargewicht derselben $= 45 \times 2 = 90$ sein, also dreimal so gross als der Formel CH_2O entspricht, d. h. $= C_3H_6O_3$ u. s. w.

Zur Ausführung der Gasvolumgewichtsbestimmung, der Dampfdichtebestimmung, für solche Stoffe, welche erst bei höherer Temperatur gasförmig sind, bedient man sich meist der von V. Meyer angegebenen Methode, indem man die gewogene Substanz in eine lange verschlossene Röhre wirft, welche am untern kolbenartig erweiterten Ende auf eine den Siedepunkt der Substanz um $20 - 30^0$ übersteigende Temperatur erhitzt ist, und oben ein Seitenrohr trägt, das in eine mit Wasser gefüllte und unter Wasser umgestülpte graduierte Röhre mündet. Durch die schnelle Verdampfung der Substanz wird Luft aus dem Kolbeninhalt verdrängt, welche in das graduierte Rohr entweicht, und deren Volumen leicht gemessen werden kann. Da man das Gewicht eines gleich grossen Volumens Wasserstoff kennt, kann man leicht das specifische Gewicht des Dampfes berechnen.

2) Eine andere Methode zur Bestimmung der Molekulargrösse der Verbindungen, namentlich dann anwendbar, wenn die Substanz fest oder flüssig ist und nicht ohne Zersetzung in den Gaszustand übergeführt werden kann, besteht darin, dass man eine gewogene Menge der Substanz auflöst in einer gewogenen Menge einer zweiten geschmolzenen Substanz, deren Erstarrungspunkt vorher genau bestimmt ist, und nun beobachtet, wie weit durch die aufgelöste Substanz der Erstarrungspunkt der zweiten erniedrigt wird.

Man hat nämlich gefunden, dass durch das Auflösen einer Substanz in einer andern die Erstarrungstemperatur der letzteren nicht nur sinkt, sondern dass eine gleiche Anzahl von Molekülen der verschiedensten Substanzen stets die gleiche Erniedrigung der Erstarrungstemperatur bewirkt, vorausgesetzt, dass die aufgelöste Substanz keine chemische Wirkung auf das Lösungsmittel ausübt.

Jedes Molekül einer Substanz bewirkt, wenn es in 100 Molekülen eines Lösungsmittels gelöst wird, eine Erniedrigung des

Erstarrungspunktes um ca. 0,63° C., welche Zahl als Molekulardepression bezeichnet wird.

3) Eine dritte der vorhergehenden ähnliche Methode besteht darin, dass man eine genau gewogene Menge der Substanz in einer gewogenen Menge einer Flüssigkeit auflöst, deren Siedepunkt vorher genau ermittelt worden ist, und beobachtet, um wieviel der Siedepunkt durch die aufgelöste Substanz erhöht worden ist.

Es wird nämlich durch die Auflösung der gleichen Anzahl von Molekülen der verschiedensten Substanzen der Siedepunkt derselben Menge einer Flüssigkeit stets um gleich viel Grade erhöht.

Hat man von einer Verbindung sowohl die Zusammensetzung als auch die Molekulargrösse ermittelt, so ist durch die daraus gewonnene chemische Formel die Verbindung noch nicht so charakterisiert, dass eine Verwechselung mit einer andern nicht möglich ist. Es giebt nämlich eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen, denen andere entsprechen, welche sowohl dieselbe Zusammensetzung als auch dieselbe Molekulargrösse besitzen und doch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von ihnen verschieden sind. So giebt es zum Beispiel fünf Körper, deren Zusammensetzung und Molekül die Formel C_3H_6O verlangen. Die Verschiedenheit dieser fünf Körper kann nur in ihrem innern Bau, in ihrer Konstitution begründet sein, und wir sind genötigt, sobald aus dem Zusammenhange nicht unzweifelhaft erhellt, welchen der fünf Körper C_3H_6O wir meinen, in unserer Formel zugleich die Konstitution, den Aufbau der von uns besprochenen Verbindung aus den einzelnen Atomen, auszudrücken. So sind die Konstitutionsformeln entstanden, deren wir uns neben den Molekularformeln in der Folge bedienen werden.

Um die Konstitutionsformeln 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 vierwertiges Element betrachtet. Diese Vierwertigkeit bildet das Fundament, auf welchem sich alle organischen Verbindungen aufbauen lassen, wenn wir zugleich die Thatsache berücksichtigen,

dass ein jedes Element unter geeigneten Bedingungen durch andere Elemente, jedoch nur in äquivalenten Mengenverhältnissen, ersetzt werden kann. Der einwertige Wasserstoff kann durch das gleichfalls einwertige 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, die durch den Austritt eines Atoms H gestörte Existenzfähigkeit der Verbindung wieder her. Ferner kann ein Atom Wasserstoff durch die gleichwertige Menge Sauerstoff vertreten werden, d. h. da jedes Atom Sauerstoff zwei atombindende Kräfte besitzt, durch ein halbes Atom Sauerstoff. Da aber ein halbes Atom Sauerstoff nicht denkbar ist, so müssen wir logischer sagen: durch die Hälfte der atombindenden Kräfte 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 leichtern Verständnisses wegen gleich Beispiele anführen. Wir bezeichnen deshalb durch kleine Striche oder Punkte neben den die Elemente bedeutenden Buchstaben die Anzahl der atombindenden Kräfte des Elements dergestalt, dass ein Strich oder Punkt die Einheit ausdrückt.

also: $\overline{\mathrm{H}}$ oder H. $\overline{\mathrm{O}}$ (O:) $\overset{|}{\underset{/\ \backslash}{\mathrm{N}}}$ (N⁝) $-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-$

einwertig, zweiwertig, dreiwertig, vierwertig.

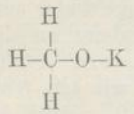
Betrachten wir die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs, das ist die Verbindung von einem Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff, das sog. Grubengas,

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H}-\mathrm{C}-\mathrm{H}, \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$

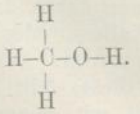
so kann in dieser Verbindung ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor, Brom, Jod, Kalium etc. ersetzt werden, also:

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H}-\mathrm{C}-\mathrm{Cl}; \\ | \\ \mathrm{H} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H}-\mathrm{C}-\mathrm{Br}; \\ | \\ \mathrm{H} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H}-\mathrm{C}-\mathrm{J}; \\ | \\ \mathrm{H} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H}-\mathrm{C}-\mathrm{K} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$

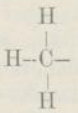
oder durch die Hälfte der atombindenden Kraft des Sauerstoffes, dessen andere Hälfte durch ein einwertiges Element neutralisiert ist, also



oder auch

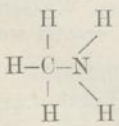


Wir sehen demnach aus diesen beiden letzten Fällen, dass die Gruppe OK (⌒O⌒K) und OH (⌒O⌒H) wie ein einwertiges Element ein Atom Wasserstoff zu vertreten imstande ist. Und es darf uns dies nicht auffallend sein, wenn wir erwägen, dass in der Gruppe CH_3

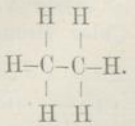


eine ungesättigte Affinität frei wirkend ist und nur durch eine gleich grosse Kraft gesättigt werden kann, gleichgültig ob diese gegenwirkende Kraft die volle Kraft eines Atoms eines einwertigen Elements, oder der Rest aller wirkenden Kräfte eines Atomkomplexes ist, wenn nur seine Grösse = 1 ist. Wir nennen derartige Atomkomplexe, 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, **Radikale.** Die Gruppe OH ist ein Radikal und heisst **Hydroxyl.**

In derselben Weise fortfahrend, können wir auch ein H durch das Radikal NH_2, das ebenfalls einwertig ist und Amin oder Amid heisst, ja sogar durch das Radikal CH_3, welches man Methyl genannt hat, ersetzen und gelangen so zu den Formeln



und

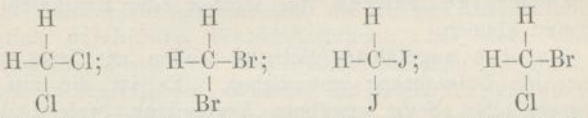


Die letztere Formel $CH_3.CH_3$ bezeichnet eine Verbindung

einer neuen Kohlenstoffreihe, mit welcher wir in derselben Weise alle Substitutionen vornehmen können, wie mit der Verbindung CH_4, doch wollen wir noch bei unserm ersten Beispiele bleiben.

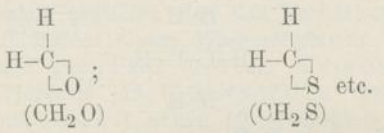
In der Verbindung CH_4 können aber auch zwei Atome H durch zwei einwertige Atome oder Radikale oder durch ein zweiwertiges Atom oder Radikal ersetzt werden. Wir würden dann z. B. folgende Körper erhalten:

1) 2 H durch zwei einwertige Atome vertreten:



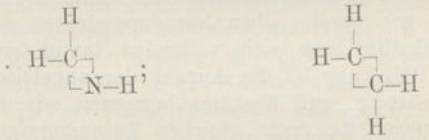
(CH_2Cl_2) (CH_2Br_2) (CH_2J_2) (CH_2BrCl).

2) 2 H durch ein zweiwertiges Atom vertreten:



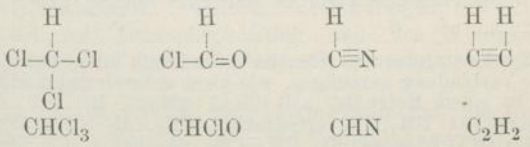
(CH_2O) (CH_2S)

3) 2 H durch ein zweiwertiges Radikal vertreten:



$(CH_2:NH)$ $(CH_2:CH_2)$.

Ebenso können in CH_4 3 Atome H durch drei einwertige Atome oder Radikale oder durch ein zweiwertiges und ein einwertiges Atom (oder Radikal) oder durch ein dreiwertiges Atom (oder Radikal) ersetzt werden, sodass die Verbindungen entstehen:



$CHCl_3$ $CHClO$ CHN C_2H_2

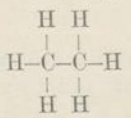
Schliesslich können alle 4 Atome Wasserstoff durch 4 ein-

wertige Elemente oder Radikale oder durch ein zweiwertiges und zwei einwertige oder durch zwei zweiwertige oder durch ein dreiwertiges und ein einwertiges Element oder Radikal ausgetauscht werden; Beispiele dafür wären:

$$CCl_4; \quad COCl_2; \quad CO_2; \quad CNCl.$$

Wir werden später noch eine grössere Mannigfaltigkeit der Substitutionen kennen lernen. Stets aber haben wir den Grundsatz im Auge zu behalten, dass nur äquivalente, gleichwertige Mengen von Atomen oder Radikalen sich vertreten können.

Ein oben angeführtes Beispiel wollen wir jetzt etwas näher der Betrachtung unterziehen. Es ist die auf der vorhergehenden Seite erwähnte Verbindung, welche durch Austausch eines Atoms Wasserstoff in der Verbindung CH_4 durch das einwertige Radikal CH_3 entsteht, nämlich



oder $CH_3.CH_3$, d. h. C_2H_6.

In dieser schon komplizierten Verbindung (Dimethyl)*) können wir, wie bereits oben kurz angedeutet worden ist, dieselben Substitutionen sich vollenden lassen wie in der Verbindung CH_4, nur ist die Anzahl der abgeleiteten Stoffe eine noch grössere, und überdies begegnen wir hier schon solchen Körpern, die trotz gleicher Zusammensetzung voneinander verschieden sind, weil in ihnen die Gruppierung der Atome innerhalb des Moleküls nicht die gleiche ist.

Wird z. B. in der Verbindung $CH_3.CH_3$ ein Atom Wasserstoff durch irgend ein einwertiges Element oder ein einwertiges Radikal vertreten, (wir wählen der Einfachheit wegen wieder Chlor), so entsteht die Verbindung $CH_3.CH_2Cl$. Solcher Verbindungen kann es nur eine einzige geben, es ist

*) Zwei untereinander identische Radikale können sich ebenso zu einer Verbindung vereinigen, wie zwei untereinander identische Atome zu einem Moleküle, z. B. Cl.Cl (Chlor), HO.OH (Wasserstoffsuperoxyd), $NH_2.NH_2$ (Hydrazin), $CH_3.CH_3$ (Dimethyl oder Aethan); O=O (Sauerstoff), $CH_2=CH_2$ (Aethylen); N≡N (Stickstoff), CH≡CH (Acetylen).

gleichgültig, ob dieselbe $CH_2Cl.CH_3$ oder $CH_3.CH_2Cl$ geschrieben wird; denn die verschiedenen Atome Wasserstoff wirken in der Gruppe $CH_3.CH_3$ 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 $CH_3.CH_2Cl$ soll uns nichts anderes ausdrücken, als dass wir eine Verbindung vor uns haben, welche aus zwei mit einfacher Affinität aneinander gebundenen Kohlenstoffatomen besteht. Bei dem einen der beiden Kohlenstoffatome sind die übrigen drei Affinitäten lediglich durch drei Wasserstoffatome, bei dem andern dagegen zwei durch zwei Wasserstoffatome und eine durch ein Chloratom neutralisiert. Welches der beiden Kohlenstoffatome aber wir als erstes, und welches wir als zweites schreiben, ist gleichgültig. Es ist also nur eine Verbindung möglich, welcher die Zusammensetzung C_2H_5Cl ($CH_3.CH_2Cl$) zukommt.

Anders schon gestaltet sich das Verhältnis, wenn wir ein zweites Chloratom einem Wasserstoffatom substituieren. Es sind alsdann zwei Fälle denkbar. Entweder verdrängt das zweite Chloratom ein Wasserstoffatom von demjenigen Kohlenstoffatom, welches schon ein Chloratom besitzt, um die Verbindung $CH_3.CHCl_2$ zu bilden, oder es ersetzt ein Wasserstoffatom an dem anderen Kohlenstoffatom, um den Körper $CH_2Cl.CH_2Cl$ 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. Hier haben wir zwei Körper, die bei absolut gleicher Zusammensetzung und gleicher Molekulargrösse 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 Moleküls Verschiedenheit der Eigenschaften zeigen, nennt man **isomere Verbindungen.**

Die grosse Anzahl der Isomerien hat die Chemiker genötigt, tiefer in den Bau der Verbindungen einzudringen, weil, wie oben schon erwähnt, bei isomeren Verbindungen

die Ungleichheit der Eigenschaften lediglich eine Folge der nicht gleichen Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls, d. h. der nicht gleichen Konstitution, sein muss.

Derselbe Fall von Isomerie liegt vor, sobald in die Verbindung $CH_3.CH_3$ drei Chloratome eintreten. Man sieht sofort, dass die beiden Möglichkeiten gegeben sind $CH_2Cl.CHCl_2$ und $CH_3.CCl_3$. Eine dritte Verbindung, d. h. eine dritte Art der Verteilung der drei Chloratome an die beiden Kohlenstoffatome ist nicht denkbar.

So können wir also in der Verbindung $CH_3.CH_3$ allmählich alle Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Radikale ersetzen, und zwar entsteht nur je eine Verbindung, wenn wir ein Wasserstoffatom durch ein Atom eines einwertigen Elements oder durch ein einwertiges Radikal vertreten lassen, und je zwei isomere Verbindungen, wenn wir zwei Wasserstoffatome durch zwei Atome eines einwertigen oder ein Atom eines zweiwertigen Elements oder durch zwei einwertige oder ein zweiwertiges Radikal ersetzen. In gleicher Weise können stets zwei isomere Verbindungen beim Austausch von drei und von vier Wasserstoffatomen durch die gleichwertige Menge irgend eines Elements oder Radikals entstehen. Werden aber fünf oder gar alle sechs Wasserstoffatome der Verbindung $CH_3.CH_3$ durch die gleichwertige Menge eines anderen Elements oder eines Radikals ersetzt, so kann dadurch nur wieder je eine neue Verbindung entstehen. Wenn dagegen drei oder mehr Wasserstoffatome durch verschiedene Elemente oder Radikale ersetzt werden, so können noch mehr als je zwei Isomere entstehen. Wir wollen jedoch hier nicht weiter darauf eingehen, sondern wollen nur den einen Fall hervorheben, dass nämlich ein Atom Wasserstoff in der Verbindung $CH_3.CH_3$ durch das einwertige Radikal CH_3 vertreten ist, alsdann wird die Verbindung $CH_3.CH_2.CH_3$ oder C_3H_8 erhalten. Selbstverständlich ist nach den obigen Ausführungen nur eine solche Verbindung möglich. Findet jedoch in dieser abermals Substitution statt, so können schon beim Austausche eines einzigen H durch ein anderes einwertiges Atom oder Radikal zwei isomere Verbindungen entstehen, je nachdem ein H aus einem der beiden CH_3 ersetzt wird, oder ein H aus dem CH_2, z. B. $CH_3.CH_2.CH_2Cl$ und $CH_3.CHCl.CH_3$.

Durch den Austausch von zwei Wasserstoffatomen in der Verbindung C_3H_8 können sogar vier isomere Verbindungen gewonnen werden, wie aus den folgenden Formeln leicht ersehen werden kann:

$$1)\ CH_3.CH_2.CHCl_2;\quad 2)\ CH_3.CCl_2.CH_3;$$
$$3)\ CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl;\quad 4)\ CH_3.CHCl.CH_2Cl.$$

Wir wollen jedoch die verschiedenen möglichen Isomeriefälle bei weiterem Ersatz der Wasserstoffatome nicht weiter verfolgen, sondern uns auf den Austausch von Wasserstoff durch das Radikal Methyl beschränken.

Ersetzt man in der Verbindung C_3H_8 ein H durch CH_3, so kann ebenso wie bei dem Austausche durch irgend ein anderes Radikal der Ersatz bei einem der beiden in der Verbindung C_3H_8 vorhandenen CH_3, oder des CH_2, geschehen, und es entsteht im ersten Falle die Verbindung $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$, im zweiten dagegen $CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3$, beide C_4H_{10} zusammengesetzt. Im ersten Falle bilden die Kohlenstoffatome eine kettenförmig aneinander gebundene Reihe, im zweiten sind jedoch drei Kohlenstoffatome an das vierte gebunden.

Diese beiden Verbindungen C_4H_{10} können auch aus der Verbindung $CH_3.CH_3$ durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch $2CH_3$ entstanden gedacht werden. Wird an jedem der beiden CH_3 in der Verbindung $CH_3.CH_3$ je ein Wasserstoffatom durch ein CH_3 ausgetauscht, so erhalten wir die erstere Verbindung, werden dagegen 2H an einem CH_3 der Verbindung $CH_3.CH_3$ gleichzeitig durch die beiden neu eintretenden CH_3 ersetzt, so erhält man die zweite Verbindung, wie aus folgenden Formeln, in denen die zu ersetzenden H eingeklammert sind, ersehen werden kann: $(H)CH_2.CH_2(H)$ giebt $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ und $CH_3.CH(H_2)$ giebt $CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3$.

Wenn wir in den so erhaltenen zwei Verbindungen C_4H_{10} abermals ein H durch das Radikal CH_3 ersetzen, so erhalten wir aus der ersten Verbindung, nämlich CH_3, $CH_2.CH_2.CH_3$, durch Austausch eines H in einem der beiden vorhandenen CH_3 die Verbindung

$$a)\ CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3,$$

durch Austausch eines H in einem der beiden vorhandenen

CH_2 die Verbindung

$$\text{b)}\quad CH_3.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3.$$

Aus der zweiten Verbindung, nämlich $CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3$ erhalten wir durch Austausch eines H der drei vorhandenen CH_3 durch das Radikal CH_3 die Verbindung

$$CH_3.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3.$$

Wir sehen aber sofort, dass dieselbe identisch ist mit Verbindung b). Aber wir können noch das eine H des CH durch das Radikal CH_3 ersetzen und gelangen alsdann zu der Verbindung

$$\text{c)}\quad CH_3.\overset{CH_3}{\underset{\dot{C}H_3}{\dot{C}}}.CH_3$$

alle C_5H_{12} zusammengesetzt*).

In diesem Falle haben wir also schon drei Isomere. Noch grösser wird die Zahl der isomeren lediglich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, der „Kohlenwasserstoffe" sein, denen die Formel C_6H_{14} zukommt, und es steigt dieselbe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ungeheuer rasch, nach den Gesetzen der Permutation.

Wenn wir nun die einzelnen Glieder der bis jetzt betrachteten Kohlenwasserstoffe nebeneinander stellen:

$$CH_4;\ C_2H_6;\ C_3H_8;\ C_4H_{10};\ C_5H_{12};\ C_6H_{14};$$

so erkennt man sofort, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden durch ein Plus von CH_2 unterscheidet. Bezeichnen wir die Anzahl der Kohlenstoffatome mit n, wo n

---

[1]) Der Raumersparnis wegen sollen im folgenden die Anzahl der gegenseitigen Bindungen zwischen den Elementen so weit als möglich nicht durch Striche, sondern durch Punkte angezeigt werden. Also z. B. $CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3$; $CH_2{:}CH.CH_3$ (d. h. das zweite Kohlenstoffatom ist an das erste mit zwei, an das dritte mit einer Affinität gebunden), oder $CH{\vdots}CH$, $CH{\vdots}N$, d. h. die beiden Kohlenstoffatome sind untereinander, ebenso das Stickstoffatom an das Kohlenstoffatom dreifach gebunden.

jede ganze Zahl von 1 an bedeutet, so ist die Anzahl der Wasserstoffatome $2n+2$, also die erwähnte Reihe besitzt gemeinschaftlich die Formel C_nH_{2n+2}.

Selbstverständlich können in allen diesen Kohlenwasserstoffen die Wasserstoffatome nacheinander durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff etc. ebenso durch irgend welche Radikale wiederum ersetzt werden, und wir erhalten alsdann stets eine grosse Zahl isomerer Verbindungen. Ersetzen wir beispielsweise in den eben erwähnten sechs Kohlenwasserstoffen ohne Rücksicht auf die Zahl der möglichen Isomeren je ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom, so erhalten wir die Verbindungen

$$CH_3Cl;\ C_2H_5Cl;\ C_3H_7Cl;\ C_4H_9Cl;\ C_5H_{11}Cl;\ C_6H_{13}Cl.$$

Auch in diesen Verbindungen unterscheidet sich jedes folgende Glied von dem vorhergehenden durch ein Plus von CH_2, und wenn wir wiederum die Anzahl der Kohlenstoffatome allgemein mit n bezeichnen, so ist die Anzahl der Wasserstoffatome $2n+1$, die erwähnten Chloride haben die gemeinschaftliche Formel $C_nH_{2n+1}Cl$.

In gleicher Weise erhalten wir durch Austausch je eines Wasserstoffatoms durch je ein OH aus den obigen sechs Kohlenwasserstoffen folgende Verbindungen:

$$CH_3OH;\ C_2H_5OH;\ C_3H_7OH;\ C_4H_9OH;\ C_5H_{11}OH;\ C_6H_{13}OH.$$

Diesen Verbindungen kommt, da sie sich in gleicher Weise wie die Chloride voneinander unterscheiden, die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}OH$ zu.

Wenn dagegen je zwei Wasserstoffatome in den sechs Kohlenwasserstoffen etwa durch ein Sauerstoffatom vertreten sind, so würden die Verbindungen entstehen:

$$CH_2O;\ C_2H_4O;\ C_3H_6O;\ C_4H_8O;\ C_5H_{10}O;\ C_6H_{12}O.$$

Auch diese Verbindungen besitzen eine gemeinschaftliche Formel, nämlich $C_nH_{2n}O$. Wir können demnach allen Verbindungen, welche aus voneinander um je ein CH_2 sich unterscheidenden Kohlenwasserstoffen durch Eintritt derselben Elemente oder Radikale für dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen entstehen, eine gemeinschaftliche, leicht zu ermittelnde, allgemeine Formel geben. Dadurch gewinnen wir einen bequemen Anhalt, um die Zusammensetzung eines jeden Gliedes

grosser Körperklassen mit Leichtigkeit im Gedächtnisse zu behalten.

Auf Seite 9 haben wir gesehen, dass zwei Wasserstoffatome der einfachsten Kohlenstoffverbindung CH_4 auch durch das zweiwertige Radikal CH_2 ersetzt und die Verbindung $CH_2 : CH_2$ erhalten werden kann. Auch in dieser Verbindung können die Wasserstoffatome wiederum durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc. etc. ausgetauscht werden. Wir wollen jedoch hier nur diejenige Verbindung in Betracht ziehen, welche durch Ersatz eines H durch CH_3 entsteht: $CH_2 : CH(H)$ giebt $CH_2 : CH.CH_3$. In dieser neuen Verbindung lässt sich abermals ein H durch CH_3 ersetzen, und wir erhalten, je nachdem ein H des CH_2 oder des CH oder endlich des CH_3 ausgetauscht wird, die drei Verbindungen $CH_3.CH : CH.CH_3$ oder $CH_2 : C.CH_3$ oder endlich $CH_2 : CH.CH_2.CH_3$, alle drei
$\dot{C}H_3$
C_4H_8 zusammengesetzt. So könnten wir fortfahren und, abgesehen von den vielen möglichen Isomeriefällen bei den höher zusammengesetzten Gliedern, die Reihe erhalten:

$$C_2H_4;\ C_3H_6;\ C_4H_8;\ C_5H_{10};\ C_6H_{12};\ C_7H_{14};$$

Verbindungen also, denen die allgemeine Formel C_nH_{2n} zukommt, wobei n jede ganze Zahl von 2 an sein kann. Ein Körper CH_2 dagegen ist bis jetzt nicht erhalten worden, seine Existenz auch bei der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht sehr wahrscheinlich. In allen diesen Verbindungen C_nH_{2n} sind stets je zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Affinitäten aneinander gebunden.

Sind zwei Kohlenstoffatome mit je drei Affinitäten aneinander gebunden, so resultiert der Körper $CH{\equiv}CH = C_2H_2$ (S. 9). Aus diesem leitet sich durch Substitution des Radikals CH_3 für ein H der Körper $CH{\equiv}C.CH_3 = C_3H_4$ ab u. s. f., so dass auch hier eine Reihe von Kohlenwasserstoffen aufgebaut werden kann: C_2H_2; C_3H_4; C_4H_6 etc. oder mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}.

Der kleinste Wert von n ist wiederum 2.

Solche Reihen nun, die sich voneinander ableiten lassen durch Austausch je eines H gegen ein CH_3, heissen **homologe Reihen**; CH_4; C_2H_6; C_3H_8; C_4H_{10} oder CH_3Cl, C_2H_5Cl, C_3H_7Cl, C_4H_9Cl oder $CH_3(OH)$, $C_2H_5(OH)$, $C_3H_7(OH)$,

C_4H_9 (OH) bilden eine „homologe“ Reihe; ebenso C_2H_4; C_3H_6; C_4H_8; endlich C_2H_2, C_3H_4, C_4H_6.

Alle Kohlenwasserstoffe, denen die allgemeinen Formeln C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc. zukommen, können in Verbindungen von der Formel C_nH_{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 C_nH_{2n+2}, welche das Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen, nicht besitzen und gesättigte Kohlenwasserstoffe oder auch Grenzkohlenwasserstoffe heissen.

$C_2H_4 = CH_2 : CH_2$ kann noch zwei Atome Wasserstoff aufnehmen und sich in die Verbindung $C_2H_6 = CH_3 . CH_3$ umwandeln. Ebenso kann $C_2H_2 = CH \equiv CH$ noch vier Atome Wasserstoff aufnehmen, um in die Verbindung $C_2H_6 = CH_3 . CH_3$ überzugehen.

Es ist leicht verständlich, dass Verbindungen, welche sich lediglich durch Ersatz von Wasserstoff durch Methyl (CH_3) unterscheiden, im übrigen aber gleich zusammengesetzt und gleich konstituiert sind, im wesentlichen auch gleiche Eigenschaften besitzen. So werden z. B. die Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12} etc. etc. untereinander grosse Aehnlichkeit besitzen, gemeinsame Eigenschaften haben; ebenso die Chlorverbindungen CH_3Cl, C_2H_5Cl, C_3H_7Cl, C_4H_9Cl oder die Hydroxylverbindungen CH_3 (OH), C_2H_5 (OH), C_3H_7 (OH), C_4H_9 (OH) u. s. w. Wir finden also unter den so überaus zahlreichen organischen Verbindungen grosse Verbindungsklassen, bei denen die wesentlichsten Eigenschaften als Klasseneigenschaften allen Gliedern gemeinsam sind, wodurch die Uebersicht über die Unzahl der bisher dargestellten und der nach der Theorie als darstellbar angenommenen Verbindungen in hohem Masse erleichtert wird. Es sind deshalb im folgenden die organischen Verbindungen nach Klassen geordnet worden.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Grenzkohlenwasserstoffe.

Wie oben auseinandergesetzt worden ist, bezeichnet man die nach der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe als Grenzkohlenwasserstoffe. Da sie durch chemische Angriffsmittel, wie starke Basen, starke Säuren etc., auch bei höherer Temperatur nicht angegriffen werden, hat man sie auch Paraffine (von *parum affinis*, zu wenig verwandt) genannt. Man bezeichnet die einzelnen Glieder im allgemeinen, indem man lediglich die Anzahl der im Molekül vorhandenen Kohlenstoffatome angiebt unter Anhängung der Silbe *an*, z. B. C_6H_{14} Hexan, C_7H_{16} Heptan, C_8H_{18} Octan, C_9H_{20} Nonan, $C_{10}H_{22}$ Decan, $C_{16}H_{34}$ Sedecan etc. etc. Nur die vier ersten Glieder haben besondere Namen erhalten. Da die übrigen Verbindungen (Chloride, Bromide etc.) von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet werden, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Radikale ausgetauscht sind, so hat man auch die von den Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Radikale mit einfachen von deren Bezeichnungen sich ableitenden Namen belegt. So hat man für die einwertigen Radikale, deren Zusammensetzung gleich ist derjenigen der Grenzkohlenwasserstoffe minus H, die Endsilbe an in yl umgewandelt und nennt C_6H_{13} Hexyl, C_7H_{15} Heptyl, C_8H_{17} Octyl, C_9H_{19} Nonyl u. s. w. CH_4 heisst Methan, folglich CH_3 Methyl, C_2H_6 heisst Aethan, folglich C_2H_5 Aethyl, C_3H_7 heisst Propan, folglich C_3H_7 Propyl, C_4H_{10} heisst Butan, folglich C_4H_9 Butyl, (C_5H_{12} heisst Quintan, aber C_5H_{11} hat man aus später zu erörternden Gründen Amyl genannt).

Die zweiwertigen Radikale, d. h. die Grenzkohlenwasserstoffe minus 2H, hat man so bezeichnet, dass man entweder die Silbe *an* in *en* oder in *ylen* umwandelte. Es heissen also:

CH_2 Methen oder Methylen;
C_2H_4 Aethen oder Aethylen;
C_3H_6 Propen oder Propylen etc.
C_6H_{12} Hexen oder Hexylen;
C_7H_{14} Hepten oder Heptylen;
C_8H_{16} Octen oder Octylen etc.

Die dreiwertigen Radikale, welchen die allgemeine Formel C_nH_{2n-1} zukommt, bezeichnet man entweder durch die Endsilbe *in* oder *enyl*; z. B. $CH\equiv$ Methin oder Methenyl, $C_2H_3\equiv$ Aethin oder Aethenyl; $C_3H_5\equiv$ Propin oder Propenyl u. s. w.

Methan, Grubengas, Sumpfgas, CH_4 kommt in Sümpfen und Steinkohlenbergwerken (schlagende Wetter) vor und ist dort durch freiwillige langsame Zersetzung organischer Stoffe bei Luftabschluss entstanden. Es 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 Bestandteil des Leuchtgases.

Es wird durch Erhitzen von Natriumacetat $C_2H_3NaO_2$ (siehe später) mit überschüssigem Natriumhydroxyd dargestellt und entsteht auch aus einigen Metallkarbiden, z. B. aus Aluminiumkarbid Al_4C_3, welches durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit Kohle im elektrischen Ofen sich bildet, durch Zersetzung mit Wasser: $Al_4C_3 + 12HHO = 2Al_2(OH)_6 + 3CH_4$.

Es ist ein farb- und geruchloses, nur bei sehr niederen Temperaturen durch sehr starken Druck kondensierbares Gas, welches unter gewöhnlichem Luftdruck bei — 162° siedet. Es ist leicht entzündlich, verbrennt mit schwach leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser und bildet, mit Luft (oder Sauerstoff) gemischt, ein heftig explodierendes Gemenge:

$$CH_4 + 4O = CO_2 = 2H_2O.$$

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

Aethan, Aethylwasserstoff, Dimethyl, C_2H_6 oder $CH_3.CH_3$ entsteht durch Erwärmen von Methyljodid mit Natrium: $CH_3J + CH_3J + 2Na = 2NaJ + CH_3.CH_3$, findet sich unter den Petroleumgasen und ist ein farbloses, bei 90° sich verflüssigendes, mit schwachleuchtender Flamme brennbares Gas.

Propan (Gas) $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$ Siedepunkt -38^0.

Butane $C_4H_{10} = \begin{cases} 1)\ CH_3.CH_2.CH_2.CH_3 \text{ Normal-Butan, Siedep. } 0^0; \\ 2)\ CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3 \text{ Trimethylmethan, Siedep. } -17^0; \end{cases}$

Pentane $C_5H_{12} = \begin{cases} 1)\ CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \text{ Normal-Pentan siedet [bei } +38^0; \\ 2)\ CH_3.CH_2.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3 \text{ Dimethyläthylmethan [siedet bei } 30^0; \\ 3)\ CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{\overset{CH_3}{\dot{C}}}.CH_3 \text{ Tetramethylmethan siedet bei } 10^0; \end{cases}$

Hexane $C_6H_{14} = \begin{cases} 1)\ CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \text{ Normal-Hexan [siedet bei } 71^0; \\ 2)\ CH_3.CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2 \text{ Dimethylbutan [siedet bei } 62^0; \\ 3)\ CH_3.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.\underset{\dot{C}H_3}{CH}.CH_3 \text{ Tetramethyläthan siedet [bei } 58^0; \\ 4)\ CH_3.CH:(CH_2.CH_3)_2 \text{ Methyldiäthylmethan [siedet bei } 64^0; \\ 5)\ CH_3.CH_2.C.(CH_3)_3 \text{ Trimethyläthylmethan [siedet bei } 46^0. \end{cases}$

Bei den Kohlenwasserstoffen mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen im Molekül steigt die Anzahl der Isomeren ganz ausserordentlich rasch, so sind vom Heptan C_7H_{16} 9 Isomere, vom Octan C_8H_{18} 35, vom Nonan C_9H_{20} 155 Isomere denkbar. Man ist weit entfernt, alle diese Isomeren schon aufgefunden zu haben, doch mehrt sich ihre Anzahl von Tag zu Tage.

Man bezeichnet diejenigen Kohlenwasserstoffe, in denen jedes Kohlenstoffatom höchstens mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, als die normalen Kohlenwasserstoffe. Sie besitzen unter allen ihren Isomeren stets den höchsten Siedepunkt. Nur diejenigen Kohlenwasserstoffe (und ihre Derivate), welche bei **gleicher Konstitution** um $\varkappa CH_2$ voneinander in der Zusammensetzung abweichen, sodass sie durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch eine gleiche Zahl CH_3 auseinander entstanden gedacht werden können, sind einander homolog. So sind alle Paraffine dem Grubengas homolog, dagegen ist Pentan 3) dem Butan 1) nicht homolog.

In folgender kleinen Tabelle sind die Siedetemperaturen, die Schmelztemperaturen und die specifischen Gewichte einer Anzahl von Normal-Grenzkohlenwasserstoffen zusammengestellt:

	Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew.		Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew.
C_7H_{16}	98°		0,70	$C_{14}H_{30}$	252°	6°	0,775
C_8H_{18}	125°		0,718	$C_{15}H_{32}$	270°	10°	0,775
C_9H_{20}	150°		0,733	$C_{16}H_{34}$	287°	18°	0,775
$C_{10}H_{22}$	173°		0,745	$C_{17}H_{36}$	303°	22°	0,776
$C_{11}H_{24}$	194°		0,76	$C_{18}H_{38}$	317°	28°	0,776
$C_{12}H_{26}$	214°		0,77	$C_{19}H_{40}$	330°	32°	0,777
$C_{13}H_{28}$	234°	+ 6°	0,775	$C_{20}H_{42}$		36°	0,777

Wie man leicht erkennt, sind Grenzkohlenwasserstoffe bis zum Butan bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, vom Pentan bis Pentadecan $C_{15}H_{32}$ flüssig und die noch höher zusammengesetzten Glieder bei gewöhnlicher Temperatur fest. Von $C_{20}H_{42}$ ab sind sie unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht mehr ohne Zersetzung destillierbar, zerfallen vielmehr in mehrere Kohlenwasserstoffe mit niederem Kohlenstoffgehalte. Sie sind in Wasser nicht löslich, in Spiritus lösen sich nur die niederen Glieder leicht, in Aether sind sie dagegen leicht löslich. Sie werden im Gegensatze zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen weder von Schwefelsäure noch von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, daher ihr Name Paraffine. Von Chlor und Brom werden sie in Substitutionsprodukte übergeführt.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} finden sich in ungeheuren Mengen auf der Erde. Sie bilden den Hauptbestandteil des Petroleums, namentlich des amerikanischen, ferner des namentlich in Galizien sich findenden Minerals Ozokerit, kommen im Leuchtgase vor und bilden das im Handel befindliche Paraffin.

Das Petroleum (Steinöl, Naphta, Erdöl), welches an vielen Orten, namentlich in Pennsylvanien, Kanada, am schwarzen und am kaspischen Meere (Baku), in Galizien, Rumänien, Ungarn vorkommt, enthält im Rohzustande auch die niedrigsten Kohlenwasserstoffe, die zum grösseren Teile aus der Petroleumquelle gasförmig entweichen, zum Teil jedoch gelöst bleiben. Wegen seines Gehalts an gasförmigen und an sehr niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen beginnt es schon bei mässig erhöhter Temperatur zu sieden, wird deshalb rektifiziert, d. h. der Destillation unterworfen, und nur der zwischen 150° und 300° siedende Anteil als eigentliches Petroleum (Leuchtöl) in den Handel gebracht.

Die bis 150° siedenden Anteile werden ebenfalls benutzt, und zwar liefert der bei 50—60° übergehende Teil den Petroleumäther, *Aether petrolei*, mit dem specifischen Gewichte 0,665—0,67, hauptsächlich Pentan C_5H_{12} und Hexan C_6H_{14} enthaltend, der zwischen 60° und 90° destillierende Teil das Benzin mit dem specifischen Gewichte 0,68—0,72, hauptsächlich Hexan und Heptan C_7H_{16} enthaltend; zwischen 90—120° das Ligroin vom specifischen Gewichte von etwa 0,75, hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe Hexan bis Nonan enthaltend. Alle diese Anteile des

Rohpetroleums werden als Auflösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk benutzt und erheischen wegen ihrer Feuergefährlichkeit bei ihrer Handhabung Vorsicht. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Leuchtöls beim amerikanischen Petroleum bleibt, ist ein dicker Teer, welcher durch wiederholtes Schütteln mit konzentrierter, schliesslich mit rauchender Schwefelsäure, wodurch alle diejenigen Bestandteile, welche nicht Paraffine sind, gelöst oder verkohlt werden, in eine hellgelbliche, halbfeste, Vaselin genannte Masse verwandelt wird. Aus den Rückständen des russischen Petroleums erhält man bei gleicher Behandlung farblose Oele vom specifischen Gewichte 0,88 (*Oleum Paraffini*), welche hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} zusammengesetzt sind und zu Schmierölen benutzt werden. Durch Reinigung mit Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol stellt man aus dem Ozokerit ein hochschmelzendes Paraffin dar, welches Ceresin heisst und als Ersatz für Bienenwachs dient. Durch Zusammenschmelzen von *Oleum Paraffini* und Ceresin (*Paraffinum solidum*) stellt man eine dem Vaselin ähnliche Masse her, *Unguentum Paraffini* oder deutsches Vaselin.

Das unter dem Namen „Paraffin" in den Handel kommende Produkt wird durch Destillation des aus Holz, Braunkohle, Torf und bituminösem Schiefer gewonnenen Teers dargestellt und besteht ebenfalls aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Grenzkohlenwasserstoffe sind die wasserstoffreichsten Verbindungen. Es giebt aber eine sehr grosse Zahl von Kohlenwasserstoffen (und von Derivaten derselben), welche wasserstoffärmer sind und zwar entweder um 2H oder um 4H oder um 6H etc. bei derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen. So sind beispielsweise ausser dem Hexan C_6H_{14} bekannt: C_6H_{12}, C_6H_{10}, C_6H_8, C_6H_6 und in höheren Reihen verhältnismässig noch wasserstoffärmere Verbindungen. In diesen sind entweder zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Affinität aneinander gebunden, z. B. $CH_2{=}CH_2$, $CH_3.CH{=}CH_2$, $CH_3.CH_2.CH{=}CH_2$ (wenn wir von etwaigen Isomerien vorläufig absehen) u. s. w., sodass die Kohlenwasserstoffe C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10} etc. oder der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entstehen. Nach dem ersten Gliede C_2H_4 Aethylen oder Aethen bezeichnet man die Gesamtklasse dieser Reihe als Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und bezeichnet die doppelte Bindung als Aethylenbindung. Es können ferner zweimal je zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung aneinander haften, sodass also zwei

Aethylenbindungen im Molekül vorhanden sind, dann gelangen wir zu den Kohlenwasserstoffen $CH_2{=}C{=}CH_2$ oder C_3H_4, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ oder C_4H_6, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ oder C_5H_8 u. s. w., d. h. zu Verbindungen der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}. In gleicher Weise können in jedem Molekül auch drei Aethylenbindungen vorhanden sein u. s. w. Alle diese Kohlenwasserstoffe nebst ihren sämtlichen Derivaten besitzen die Eigenschaft, mit Leichtigkeit für je eine Aethylenbindung je 2 Atome Chlor oder Brom oder Jod oder auch ein Molekül Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff aufzunehmen und dadurch in Chloride, Bromide, Jodide der Grenzkohlenwasserstoffe überzugehen. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie zum Teil in weit höher siedende Produkte verwandelt, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, indem je zwei oder drei oder noch mehr Moleküle sich zu einem Molekül zusammenballen (z. B. aus C_5H_{10} wird $C_{10}H_{20}$, $C_{15}H_{30}$ etc.). Man nennt eine derartige Vereinigung mehrerer Moleküle zu einem einzigen, die wir häufig auch noch anderweitig dort antreffen werden, wo Kohlenstoff mit anderen Elementen (O, S, N) mehr als einfach gebunden ist, **Polymerisation.** Durch Schwefelsäure werden die Kohlenwasserstoffe mit Aethylenbindungen polymerisiert. — Konzentrierte Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit auf die Kohlenwasserstoffe ein. Da also diese Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den Paraffinen leicht veränderlich sind, hat man sie **Olefine** genannt.

Allein es können auch je zwei Kohlenstoffatome mit drei Affinitäten aneinander gebunden sein, sodass eine Reihe von Kohlenwasserstoffen der folgenden Art resultiert: $CH{\equiv}CH$ oder C_2H_2; $CH_3.C{\equiv}CH$ oder C_3H_4; $CH_3.C{\equiv}C.CH_3$ oder $CH_3.CH_2.C{\equiv}CH = C_4H_6$, $CH_3.CH_2.CH_2.C{\equiv}CH = C_5H_8$ u. s. w., d. h. Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}. Sie besitzen demnach die gleiche Zusammensetzung wie die Kohlenwasserstoffe mit zwei Aethylenbindungen. Man bezeichnet sie nach dem ersten Gliede C_2H_2, welches Acetylen heisst, als Acetylenkohlenwasserstoffe und nennt die dreifache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in irgend einer organischen Substanz Acetylenbindung.

Es braucht kaum ausgeführt zu werden, dass auch Kohlenwasserstoffe existieren können, in denen zwei oder noch mehr Kohlenstoffpaare durch Acetylenbindung miteinander vereinigt

sind, oder in denen neben Aethylenbindungen Acetylenbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden sind, dadurch entstehen immer wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. Alle diese Kohlenwasserstoffe sind fähig, sich mit so viel Chlor- und Bromatomen zu vereinigen, dass schliesslich alle Acetylen- und Aethylenbindungen zu einfachen sich auflösen. So sind die Verbindungen C_nH_{2n-2} fähig, entweder mit 2 oder mit 4 Atomen Chlor oder Brom sich zu vereinigen, um die Verbindungen $C_nH_{2n-2}Cl_2$ $C_nH_{2n-2}Br_2$ und $C_nH_{2n-2}Cl_4$, $C_nH_{2n-2}Br_4$ zu bilden.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher alle Verbindungen, in welchen je zwei Kohlenstoffatome ein- oder mehrmals mit doppelter oder dreifacher Bindung aneinander gekettet sind, durch Vereinigung mit Chlor, Brom, Jod, Brom- und Jodwasserstoffsäure und mit noch manchen anderen Stoffen in Verbindungen überzugehen vermögen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} ableiten, hat man sie als **ungesättigte Verbindungen** bezeichnet.

Ausser den erwähnten „ungesättigten" Kohlenwasserstoffen giebt es noch Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_nH_{2n}, welche die Eigenschaften der Paraffine besitzen, und welche sich von folgenden Grundkörpern ableiten:

$$1)\ \begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ H_2C - CH_2 \end{array};\quad 2)\ \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\ \ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array};\quad 3)\ \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad > CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{array};$$

$$4)\ \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad\ \ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}.$$

Wie man sieht, ist bei diesen Kohlenwasserstoffen C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12} etc. keine Doppelbindung vorhanden, sondern das erste Kohlenstoffatom ist mit dem letzten verbunden, sodass eine ringförmige Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome vorliegt. Man nennt derartige Verbindungen cyklische Verbindungen und bezeichnet C_3H_6 als Trimethylen, C_4H_8 Tetramethylen, C_5H_{10} als Pentamethylen, C_6H_{12} als Hexamethylen u. s. w. Es ist selbstverständlich, dass in allen diesen cyklischen Kohlenwasserstoffen die einzelnen Wasserstoffatome durch irgend welche anderen Atome oder Radikale, namentlich auch durch CH_3, C_2H_5, d. h. die Radikale der Grenzkohlenwasserstoffe ausgetauscht sein können. Wir werden diese cyklischen Kohlenwasserstoffe, welche den Hauptbestandteil des russischen Petroleums ausmachen, nebst ihren Derivaten erst später näher besprechen.

---

1. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Aethylen, Aethen, $CH_2:CH_2$ oder C_2H_4 entsteht, wenn Aethylalkohol, C_2H_6O mit einem Ueberschuss von konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird, wodurch aus dem Molekül des Aethylalkohols 1 Molekül Wasser abgespalten wird: $C_2H_6O - H_2O = C_2H_4$.

Es entsteht ferner durch Erhitzen von Aethylbromid C_2H_5Br mit Kaliumhydroxyd: $C_2H_5Br + KOH = C_2H_4 + KBr + H_2O$.

Farbloses, unangenehm und erstickend riechendes, giftig wirkendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas, welches bei -105^0 sich verdichtet und bei -169^0 erstarrt. Es verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Jod: $CH_2:CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl.CH_2Cl$, ebenso bei Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff zu Aethan: $CH_2:CH_2 + H_2 = CH_3.CH_3$, mit Schwefelsäure zu Aethylschwefelsäure: $CH_2:CH_2 + H_2SO_4 = CH_3.CH_2.HSO_4$.

Die Homologen des Aethylens: z. B.:

Propen, $C_3H_6 = CH_3{-}CH{=}CH_2$, Siedepunkt -40^0;

Buten $C_4H_8 =$
1) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ Aethyläthylen, Siedepunkt -5^0;
2) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ symmetr. Dimethyläthylen, Siedepunkt $+1^0$;
3) $(CH_3)_2:C:CH_2$ unsymmetr. Dimethyläthylen, Siedepunkt -6^0;

Penten $C_5H_{10} =$
1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ Propylmethylen, Siedepunkt 39^0;
2) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$ Aethylmethyläthylen, Siedepunkt $+36^0$;
3) $CH_3{-}CH{=}C:(CH_3)_2$ Trimethyläthylen, Siedepunkt $+37^0$;
4) $\begin{matrix}CH_3{-}CH_2\\CH_3\end{matrix}>C{=}CH_2$ unsymmetr. Methyläthyläthylen, Siedepunkt 32^0

werden in gleicher Weise wie Aethylen entweder aus den entsprechenden Alkoholen oder den Bromiden oder Jodiden bereitet.

2. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

a. Acetylene.

Acetylen, Aethin, $CH{=}CH$ oder C_2H_2 entsteht direkt aus seinen Elementen, wenn der elektrische Funke zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre überschlägt, ferner, wenn organische Körper einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, wenn z. B. Grubengas, Alkohol, Aether etc. durch glühende Röhren geleitet werden; endlich beim Kochen von Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$ mit alkoholischer Kalilauge: $C_2H_4Br_2 + 2KHO = 2KBr + 2H_2O + C_2H_2$ oder durch Ueberleiten von Aethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2Cl$ über rotglühenden Kalk. In kleiner Menge ist es im Leuchtgas enthalten.

Dargestellt wird es im Grossen durch die Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid CaC_2, welches durch Erhitzen von Kalk mit Kohle auf sehr hohe Temperatur erhalten wird: $C_2Ca + 2HHO = C_2H_2 + Ca(OH)_2$.

Es ist ein farbloses Gas von starkem widerlichen Geruch, das mit leuchtender, russender Flamme brennt. Bei 0^0 lässt es sich durch einen Druck von 48 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten. Das verflüssigte Acetylen ist ebenso wie das durch mehr als 4 Atmosphären zusammengepresste sehr explosiv. Mit nascierendem Wasserstoff verbindet es sich zu Aethylen. Ebenso verbindet es sich direkt mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu $C_2H_2Cl_2$ und $C_2H_2Cl_4$.

Charakteristisch ist seine Eigenschaft, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, Cu_2Cl_2, oder Silbernitratlösung, $AgNO_3$, absorbiert zu werden. Im ersten Falle bildet sich ein roter Niederschlag, welchem die Zusammensetzung $C_2Cu_2 + H_2O$ zukommt, im zweiten Falle ein brauner Niederschlag, welcher die analoge Zusammensetzung $C_2Ag_2 + H_2O$ besitzt. Beide Körper explodieren durch Daraufschlagen mit dem Hammer oder durch Erhitzen.

Allylen $CH_3.C{\equiv}CH$ oder C_3H_4, beim Kochen von Propylenbromid, $CH_3.CHBr.CH_2Br$, mit alkoholischer Kalilauge sich bildend: $CH_3.CHBr.CH_2Br + 2KHO = CH_3.C{:}CH + 2KBr + 2H_2O$, ist ein farbloses Gas, welches wie das Acetylen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder von Silbernitrat explodierende Niederschläge erzeugt. Es vereinigt sich mit Brom zu den zwei Verbindungen Allylendibromid $CH_3.CBr{=}CHBr$ und Allylentetrabromid: $CH_3.CBr_2.CHBr_2$.

Die höheren Homologen C_4H_6, C_5H_8 etc. werden in gleicher Weise aus den Chloriden oder Bromiden gebildet und sind dadurch charakterisiert, dass sie mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder Silbernitrat explosive Niederschläge liefern. Durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisieren sie sich zu Derivaten des Benzols.

b. Diolefine.

Die Diolefine, d. h. die Kohlenwasserstoffe mit zwei Aethylenbindungen, von denen das erste Glied das Allen $CH_2{=}C{=}CH_2$ ist, unterscheiden sich von den Acetylenen hauptsächlich dadurch, dass sie die charakteristischen Kupfer- und Silberverbindungen nicht bilden, dagegen geben sie mit Quecksilberchloridlösung Niederschläge. Im übrigen gleichen sie den vorhergehenden Verbindungen.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Die einfachsten Derivate der Kohlenwasserstoffe sind diejenigen, bei denen an Stelle von Wasserstoff Chlor, Brom, Jod oder Fluor eingetreten sind. Da diese Halogene ein-

wertig sind wie der Wasserstoff selbst, ist ihre Ableitung aus den Kohlenwasserstoffen ohne weiteres klar. Vom Methan CH_4 sind vier Chlorderivate CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, ebenso vier Bromderivate, vier Jod- und vier Fluorderivate denkbar, wenn wir diejenigen Verbindungen, welche gleichzeitig mehrere Halogene an Stelle von Wasserstoff enthalten, ausser Betracht lassen. Vom Aethan C_2H_6 sind aber mehr als sechs, nämlich neun Chlorderivate bekannt, weil hier Isomerien vorkommen.

Selbstverständlich steigt die Zahl der Halogenderivate in den höheren Reihen sehr rasch. Ihre Darstellung geschieht entweder durch Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe, wobei bei den Paraffinen sofort Substitution und Bildung von Halogenwasserstoff stattfindet: z. B. $C_2H_6 + ClCl = C_2H_5Cl + HCl$, bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen aber zunächst Addition der Halogenen erfolgt, bis gesättigte Verbindungen entstanden sind: z. B. $C_2H_4 + ClCl = C_2H_4Cl_2$, $C_3H_4 + 2\,BrBr = C_3H_4Br_4$, bei weiterer Einwirkung Substitution eintritt. Sie können aber auch dargestellt werden durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die Alkohole (s. später), z. B. $CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$ und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Bromid auf die verschiedenen Sauerstoffverbindungen.

Die Monohalogenverbindungen sind bei den niederen Kohlenstoffreihen süsslich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten (CH_3Cl ist ein Gas), bei den höheren Kohlenstoffreihen feste fettglänzende Stoffe. Soweit sie ohne Zersetzung destillierbar sind, kochen die Fluoride niedriger als die Chloride, diese um etwa 25° niedriger als die Bromide, welche um etwa 30° niedriger als die Jodide sieden.

Halogenverbindungen des Methans.

Methylchlorid, CH_3Cl, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Methylalkohol dargestellt ($CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$), ist ein farbloses, angenehm riechendes und süsslich schmeckendes Gas, das in einer starken Kältemischung zu einer Flüssigkeit sich verdichtet und bei — 23° siedet.

Methylbromid, CH_3Br, siedet bei 5°.

Methyljodid, CH_3J, ist eine farblose, angenehm riechende, bei 44° siedende Flüssigkeit, die sich am Licht durch teilweise Zersetzung gelb bis rot färbt.

Methylenchlorid, CH_2Cl_2, ist eine bei 40° siedende, süsslich riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, deren Dampf eingeatmet, ebenso wie der des Chloroforms Bewusstlosigkeit hervorruft.

Methylenbromid, CH_2Br_2, siedet bei 80 bis 82° und **Methylenjodid**, CH_2J_2, siedet bei 182°.

Chloroform, $CHCl_3$, wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Weingeist dargestellt. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen. Durch die Einwirkung von Chlor auf Weingeist, C_2H_6O, wird Chloral, C_2HCl_3O, erzeugt und dieses durch den Kalk in Chloroform und ameisensaures Calcium, $(CHO_2)_2Ca$, zersetzt:

$$1)\ C_2H_6O + 4Cl_2 = C_2HCl_3O + 5HCl,$$

$$2)\ 2C_2HCl_3O + CaH_2O_2 = 2CHCl_3 + (CHO_2)_2Ca.$$

Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süsslichem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° 1,525, bei 17° C. = 1,491. Es siedet bei 62°, brennt schwierig mit grüngesäumter Flamme, ist sehr wenig im Wasser löslich, teilt 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. Namentlich in feuchtem Zustande erleidet es beim Aufbewahren durch langsame Einwirkung des Luftsauerstoffs allmählich unter Entstehung von Salzsäure und Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, teilweise Zersetzung: $CHCl_3 + O = HCl + COCl_2$.

Durch Digerieren mit alkoholischer Kalilauge wird es zu ameisensaurem Kalium, CHO_2K, und Chlorkalium zersetzt:

$$CHCl_3 + 4KHO = CHO_2K + 3KCl + 2H_2O;$$

durch Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd wird es in Cyankalium, CNK, und Chlorkalium verwandelt:

$$CHCl_3 + NH_3 + 4KHO = CNK + 3KCl + 4H_2O.$$

Es wird sowohl in der Medizin wie in den Gewerben vielfach angewendet.

Bromoform, $CHBr_3$, entsteht durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Alkohol und ist eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 152° siedet und das specifische Gewicht 2,9 bei 12° besitzt.

Jodoform, CHJ_3, entsteht durch Einwirkung von Jod auf eine Lösung von Natriumkarbonat in verdünntem Alkohol. Es krystallisiert in gelben Blättchen oder Tafeln, die einen dem Safran ähnlichen Geruch besitzen und bei 119° schmelzen. In trockenem Zustande lässt es sich nur unter teilweiser Zersetzung sublimieren, dagegen ist es mit Wasserdämpfen leicht destillierbar. In Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich. Wegen seiner desinfizierenden Eigenschaften wird es in der Medizin verwendet.

Kohlenstofftetrachlorid, Chlorkohlenstoff, CCl_4, das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Grubengas, auf Methylchlorid und auf Chloroform, wird aus dem letztern gewöhnlich dargestellt und ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 78° siedet.

Bromkohlenstoff, CBr_4, bildet glänzende, bei 92,5° schmelzende Tafeln.

Jodkohlenstoff, CJ_4, bildet dunkelrote, leicht zersetzliche Oktaeder.

Die Fluorverbindungen des Grubengases: CH_3F Methylfluorid, CH_2F_2 Methylenfluorid, CHF_3 Fluoroform sind farblose Gase.

Halogenverbindungen des Aethans.

Aethylchlorid, $CH_3.CH_2Cl$ oder C_2H_5Cl, wird durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Aethylalkohol dargestellt und ist eine bei 12° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit.

Aethylbromid, C_2H_5Br, ist eine farblose, angenehm riechende, bei 39° siedende Flüssigkeit.

Aethyljodid, C_2H_5J, ist eine farblose, bei 72° siedende, am Lichte sich gelb bis braun färbende Flüssigkeit.

Aethylenchlorid, $CH_2Cl.CH_2Cl$ oder $C_2H_4Cl_2$, entsteht beim Zusammenleiten von Aethylen $CH_2:CH_2$ mit Chlor, am besten im Sonnenlicht und ist eine angenehm dem Chloroform ähnlich riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit. Mit ihm isomer ist:

Aethylidenchlorid*), $CH_3.CHCl_2$, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aldehyd, $CH_3.CHO$, und als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlorals entsteht. Farblose, angenehm riechende, bei 57,5° siedende Flüssigkeit.

Monochloräthylenchlorid, $CH_2Cl.CHCl_2$ oder $C_2H_3Cl_3$, siedet bei 115°, **Monochloräthylidenchlorid**, $CH_3.CCl_3$ oder $C_2H_3Cl_3$, bei 75°.

Dichloräthylenchlorid, $CHCl_2.CHCl_2$ oder $C_2H_2Cl_4$, siedet bei 147°, **Dichloräthylidenchlorid**, $CH_2Cl.CCl_3$ oder $C_2H_2Cl_4$, bei 127,5°.

Pentachloräthan. $CHCl_2.CCl_3$ oder C_2HCl_5, siedet bei 158° und **Perchloräthan**, $CCl_3.CCl_3$ oder C_2Cl_6, das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid, krystallisiert in wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, die bei 185° schmelzen, aber schon bei 184° sieden, sodass es bei gewöhnlichem Luftdrucke, ohne zu schmelzen, sublimiert. Es zerfällt, mit schwach reduzierenden Mitteln behandelt (Kaliumsulfhydrat), in C_2Cl_4 und Cl_2.

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, $CH_2Br.CH_2Br$ oder $C_2H_4Br_2$, durch Schütteln von Aethylen mit Brom erhalten, ist eine farblose, bei 9° krystallisierende und bei 131° siedende Flüssigkeit.

Aethylidenbromid, $CH_3.CHBr_2$, ist eine farblose, bei 110° destillierende Flüssigkeit.

Aethylenjodid, $CH_2J.CH_2J$ oder $C_2H_4J_2$, bildet farblose, bei 81° schmelzende, schnell gelb werdende Krystalle.

Vom **Aethylen** leiten sich her:

Monochloräthylen, $CH_2:CHCl$, siedet bei —18°, **Dichloräthylen**, $CHCl:CHCl$, siedet bei 37°, **Trichloräthylen**, $CHCl:CCl_2$, siedet bei 87°, **Tetrachloräthylen**, $CCl_2:CCl_2$, siedet bei 117°.

In gleicher Weise sind bromierte und jodierte Produkte bekannt, die in analoger Reaktion wie die Chloride entstehen.

Vom **Acetylen** leiten sich her:

Chloracetylen, C_2HCl (explosives Gas), **Bromacetylen**, C_2HBr (selbstentzündliches Gas), **Jodacetylen**, C_2HJ, und **Dijodacetylen**, C_2J_2 (bei 78° unter Zersetzung schmelzend). Sie polymerisieren sich sehr leicht.

Halogenverbindungen des Propans.

Propylchlorid, $CH_3.CH_2.CH_2Cl$, siedet bei 46°.
Isopropylchlorid, $CH_3.CHCl.CH_3$, siedet bei 37°.
Propylbromid, $CH_3.CH_2CH_2Br$, siedet bei 71°.

---

*) Die im freien Zustande nicht existierende zweiwertige Atomgruppe $CH_3{=}CH$ ist zum Unterschiede von Aethylen, $CH_2{=}CH_2$, „Aethyliden“ genannt worden.

Isopropylbromid, $CH_3.CHBr.CH_3$, siedet bei 61°.
Propyljodid, $CH_3.CH_2.CH_2J$, Siedepunkt 102°.
Isopropyljodid, $CH_3.CHJ.CH_3$, Siedepunkt 89°.

Die vier der Theorie nach möglichen Dichlorsubstitute des Propans sind: 1) $CH_3.CHCl.CH_2Cl$ (**Propylenchlorid**, Siedepunkt 97°); 2) $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ (**Trimethylenchlorid**, Siedepunkt 117°); 3) $CH_3.CH_2.CHCl_2$ (**Propylidenchlorid**, Siedepunkt 85°); 4) $CH_3.CCl_2.CH_3$ (**Chloracetol**, Siedepunkt 70°).

Von Interesse sind noch das **Trimethylenbromid**, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ (Siedepunkt 165°), aus Allylbromid und Bromwasserstoffsäure bei niederer Temperatur, und **Propylenbromid**, $CH_3.CHBr.CH_2Br$ (Siedepunkt 141°), aus Allylbromid, C_3H_5Br, und Bromwasserstoffsäure bei 100° zu erhalten.

In beiden Fällen addiert sich HBr zu $CH_2{:}CH.CH_2Br$ (Allylbromid), aber bei niederer Temperatur zu $CH_2BrCH_2.CH_2Br$, bei höherer Temperatur zu $CH_3.CHBr.CH_2Br$.

Vom **Propylen**, $CH_2{=}CH.CH_3$, leiten sich ab:

Allylchlorid, C_3H_5Cl, durch Einwirkung von Salzsäure auf den Allylalkohol zu erhalten, siedet bei 46°, **Allylbromid**, C_3H_5Br, siedet bei 71°, **Allyljodid**, C_3H_5J, bei 102°.

Von Halogenverbindungen höherer Kohlenstoffreihen seien hier nur noch erwähnt:

1) **Normales Butylchlorid**, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Cl$, Siedepunkt 78°.
2) **Pseudobutylchlorid** oder sekundäres Butylchlorid, $CH_3.CH_2.CHCl.CH_3$, Siedepunkt ca. 66°.
3) **Isobutylchlorid**, $(CH_3)_2.CH.CH_2Cl$, siedet bei 69°.
4) **Tertiäres Butylchlorid**, $(CH_3)_3.CCl$, siedet bei 50—51°.
5) **Normales Butyljodid**, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$, Siedepunkt 130°.
6) **Sekundäres Butyljodid**, $CH_3.CH_2.CHJ.CH_3$, Siedepunkt ca. 118°.
7) **Isobutyljodid**, $(CH_3)_2.CH.CH_2J$, Siedepunkt 121°.
8) **Tertiäres Butyljodid**, $(CH_3)_3.CJ$, Siedepunkt 99°.

Allgemeine Reaktionen der Halogenverbindungen.

In den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe kann das Halogen (Cl, Br, J) leicht durch andere Elemente oder Radikale ausgetauscht werden.

1) Durch nascierenden Wasserstoff erleiden die Halogenverbindungen eine Rücksubstitution, indem das Halogen Atom für Atom durch Wasserstoff ersetzt wird, sodass schliesslich der Kohlenwasserstoff wieder entsteht. Z. B.:

$$CHCl_3 + 2H = CH_2Cl_2 + HCl;\quad CH_2Cl_2 + 2H = CH_3Cl + HCl;$$
$$CH_3Cl + 2H = CH_4 + HCl.$$

Diese Rücksubstitution bewirken Zink und Salzsäure, Natriumamalgam und andere Wasserstoff entwickelnde Mittel.

2) Durch Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd wird in ihnen das Halogen durch OH, Hydroxyl, ersetzt:

$$CH_3J + KHO = CH_3(OH) + KJ.$$

In den höheren Kohlenstoffreihen wirkt meist das Kaliumhydroxyd in der Weise ein, dass aus dem Chlorid, Bromid und Jodid HCl, HBr oder HJ abgespalten und dadurch ein Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{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:

$$\begin{array}{lllll} 1) & CH_3.CH_2.CH_2J + KHO = & KJ + & H_2O + & CH_3.CH{:}CH_2 \\ \text{oder} & CH_3.CH_2.CH_2J = & HJ & & + CH_3.CH{:}CH_2 \\ 2) & CH_2Br.CH_2Br + KHO = & KBr + & H_2O + & CHBr{:}CH_2 \\ & CH_2Br.CH_2Br + 2KHO = & 2KBr + & 2H_2O + & CH{\equiv}CH. \end{array}$$

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

$$CH_2Br.CH_2Br + KHO = CH_2Br.CH_2(HO) + KBr,$$

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

$$CH_2Br.CH_2(OH) = CHBr{=}CH_2 + H_2O.$$

3) Durch Kaliumhydrosulfid wird dem Halogen SH, Sulfuryl, substituiert: $CH_3J + KHS = CH_3(SH) + KJ$.

4) Ammoniak bewirkt den Austausch des Halogens durch das Radikal NH_2, Amid: $CH_3J + NH_3 = CH_3(NH_2) + HJ$.

5) Durch metallisches Zink entsteht die Zinkverbindung des Kohlenwasserstoffrestes: $2CH_3J + 2Zn = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!Zn + ZnJ_2$.

6) Durch Natriumalkoholate (siehe später) entstehen die Oxyde oder Aether: $CH_3J + CH_3ONa = CH_3OCH_3 + NaJ$.

7) Durch Natrium- oder Silbersalze der organischen Säuren entstehen die sogenannten Ester: $CH_3J + CHO_2Na = CHO_2CH_3 + NaJ$.

Es giebt noch eine grosse Anzahl von Reaktionen, deren die Chloride, Bromide und Jodide fähig sind. Diese Reaktionen finden meist in der Weise statt, dass bei Behandlung der Chloride etc. mit den Kalium- oder Silberverbindungen irgend welcher Radikale das Halogen sich mit dem Metall zum Salz verbindet und die beiden Molekülreste zu einem neuen Molekül sich vereinigen, also $RCl + R'Ag = AgCl + RR'$.

Bemerkt zu werden verdient noch, dass die Jodide am reaktivsten sich erweisen, weniger die Bromide und noch weniger die Chloride, doch auch die beiden letzteren noch in sehr hohem Grade.

Sauerstoffhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Die sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen sind die wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie, weil sie hauptsächlich es sind, welche den Tier- und Pflanzenleib zusammensetzen, deshalb am leichtesten zu gewinnen sind, in den Gewerben eine hervorragende Rolle spielen und fast stets dem Chemiker das Material zur Darstellung der mannigfachsten organischen Verbindungen liefern.

Von den Kohlenwasserstoffen leiten sich die Sauerstoffverbindungen in der Weise ab, dass je ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl, OH, ausgetauscht ist. Wenn in irgend einem Kohlenwasserstoff an einem Kohlenstoffatome nur ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt wird, so entsteht ein **Alkohol**.

Aus CH_4 kann nur ein Alkohol entstehen: CH_3OH, dagegen leiten sich vom Aethan $CH_3.CH_3$ schon zwei Alkohole ab: 1) $CH_3.CH_2OH$; 2) $CH_2OH.CH_2.OH$. Vom Propan, $CH_3.CH_2.CH_3$, leiten sich ab:

1) $CH_3.CH_2.CH_2OH$ und $CH_3.CHOH.CH_3$
2) $CH_3.CHOH.CH_2OH$ und $CH_2OH.CH_2.CH_2OH$
3) $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$.

Wenn in einem Kohlenwasserstoff überhaupt nur ein H durch OH ersetzt ist, so ist der Alkohol einwertig, sind zwei H (an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen) durch zwei OH ausgetauscht, so haben wir einen zweiwertigen Alkohol, sind drei H durch drei OH ersetzt, so ist der Alkohol dreiwertig u. s. f. Es giebt so vier-, fünf-, sechs- und noch mehrwertige Alkohole.

Es kann aber auch an einem Kohlenstoffatome mehr als ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ausgetauscht werden. Alsdann haben wir zu unterscheiden, ob der Austausch an einem ursprünglich als CH_3 oder als CH_2 vorhanden gewesenen Kohlenstoff stattgefunden hat. Als

Beispiel wollen wir den einfachsten Fall, den Kohlenwasserstoff $CH_3.CH_2.CH_3$ ins Auge fassen.

Wird in einem der beiden CH_3 Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt, so erhalten wir bei Ersatz von zwei H die Verbindung $CH_3.CH_2.CH(OH)_2$. Nun gilt aber das allgemeine Gesetz: *Wenn an einem Kohlenstoffatom zwei H durch OH ausgetauscht sind, so findet sehr leicht eine Abspaltung von Wasser statt.* Es geht demnach die Verbindung $CH_3.CH_2.CH(OH)_2$ sehr leicht über in die um H_2O ärmere $CH_3.CH_2.CHO$. Derartige Verbindungen, welche durch Oxydation aus den Alkoholen entstehen, und welche stets durch den Mindergehalt von 2 H sich von den zugehörigen Alkoholen unterscheiden, hat man als **Aldehyde** bezeichnet (von *Al*cohol *Dehyd*rogenatum, „entwasserstoffter Alkohol", abgeleitet). Da in ihnen allen die Gruppe CHO $\left(-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}\right)$ enthalten ist, hat man diese Gruppe Aldehydgruppe genannt.

In gleicher Weise können in einem CH_3 alle drei Wasserstoffatome durch drei Hydroxyle ausgetauscht sein, sodass nach unserm Beispiel die Verbindung $CH_3.CH_2.C(OH)_3$ entsteht. In derartigen Verbindungen findet aber noch leichter wie bei den Aldehyden eine Abspaltung von Wasser statt; aus der Gruppe $C(OH)_3$ wird die Gruppe COOH $\left(-C\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}\right)$, z. B. $CH_3.CH_2.COOH$. Verbindungen dieser Art sind **Säuren**, weil sie mit Basen sofort Salze bilden. Die Säuregruppe COOH nennt man **Carboxyl** und die Säuren selbst **Carbonsäuren**. Alle Alkohole, welche die Gruppe CH_2OH besitzen, können durch Oxydation in Aldehyde und dann in Säuren übergeführt werden. Man bezeichnet solche Alkohole als **primäre Alkohole.**

Wenn dagegen in dem von uns als Beispiel gewählten Kohlenwasserstoffe $CH_3.CH_2.CH_3$ die beiden H des CH_2 durch zwei OH ausgetauscht werden, so entsteht die Verbindung $CH_3.C(OH)_2.CH_3$. Nach dem oben erwähnten Gesetze müssen aber derartige Verbindungen, welche die Gruppe $=C(OH)_2$ besitzen, leicht Wasser abspalten und in Verbindungen mit der Gruppe $=CO$ sich verwandeln. So entsteht aus der Verbindung $CH_3.C(OH)_2.CH_3$ sofort durch

Wasserabspaltung die Verbindung $CH_3.CO.CH_3$. Die Körperklasse, welche die Gruppe CO enthält, heisst **Ketone.**

Wir haben also vier sauerstoffhaltige Verbindungsklassen bisher kennen gelernt: Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ketone. Es giebt noch andere Klassen von Sauerstoffverbindungen, die wir später kennen lernen werden.

Einwertige Alkohole. Wie oben erwähnt, sind einwertige Alkohole diejenigen Sauerstoffverbindungen, in welchen ein H eines Kohlenwasserstoffes durch OH ersetzt ist. So kann abgeleitet werden aus:

Methan, CH_4 CH_3OH ..... Methylalkohol, Methanol.
Aethan, $CH_3.CH_3$ ..... $CH_3.CH_2OH$ Aethylalkohol Aethanol.
Propan, $CH_3.CH_2.CH_3$ .... 1) $CH_3.CH_2.CH_2OH$ Propylalkohol, [Propanol (1),
2) $CH_3.CHOH.CH_3$ Isopropylalkohol, [Propanol (2).
Butan, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ 1) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$ Butylalkohol, [Butanol (1),
2) $CH_3.CH_2.CHOH.CH_3$ Pseudobutylal- [kohol, Butanol (2).
$CH_3.CH.CH_3$ 1) $CH_3.CH.CH_2OH$ Isobutylalkohol,
$\dot{C}H_3$ $\dot{C}H_3$, [Methyl(2)-propanol (1)
2) $CH_3.C(OH).CH_3$ Trimethylcarbinol,
$\dot{C}H_3$ [Methylpropanol (2).

Schon aus diesen wenigen Beispielen ersehen wir, dass abgesehen vom Methylalkohol, bei welchem ausser dem OH noch 3H mit dem Kohlenstoff verbunden sind, bei allen übrigen Alkoholen neben OH entweder zwei H oder ein H an demselben Kohlenstoff sich befinden, oder dass das C(OH) nur mit Kohlenstoff verbunden ist. Wir bezeichnen die Alkohole, welche die Gruppe $\bar{C}H_2OH$ enthalten, als primäre Alkohole, diejenigen, welche die Gruppe $\bar{C}HOH$ besitzen, als sekundäre Alkohole, endlich die Alkohole, welche $\equiv C(OH)$ enthalten, als tertiäre Alkohole. Wir können alle Alkohole auch vom Methylalkohol, welcher auch Carbinol heisst, ableiten durch Austausch der drei H des CH_3 durch kohlenstoffhaltige Radikale, dann würden wir haben:

CH_3OH Carbinol
$CH_3.CH_2OH$ Methylcarbinol (Aethylalkohol).
$\left\{\begin{array}{l}(CH_3)_2.CHOH \text{ Dimethylcarbinol (Isopropylalkohol)}\\ C_2H_5.CH_2OH \text{ Aethylcarbinol (Propylalkohol).}\end{array}\right.$

Die Alkohole der höheren Kohlenstoffreihen bezeichnet man thatsächlich als Carbinole.

Diejenigen primären Alkohole, welche sich von Normalkohlenwasserstoffen ableiten, heissen Normalalkohole. So sind Propylalkohol, Butylalkohol (ausser Methyl- und Aethylalkohol) normale Alkohole. Die Zahl der isomeren Alkohole in den höheren Kohlenstoffreihen ist sehr gross. So sind vom Pentan, C_5H_{12}, schon acht einwertige Alkohole der Zusammensetzung $C_5H_{11}OH$ bekannt.

Unter allen ihren Isomeren haben die normalen Alkohole stets den höchsten Siedepunkt.

Die Alkohole können im Durchschnitt leicht oxydiert werden, und zwar *werden die primären Alkohole oxydiert zu Aldehyden, dann zu Säuren, die sekundären Alkohole zu Ketonen der gleichen Kohlenstoffreihe, während die tertiären Alkohole bei der Oxydation in mehrere Säuren zerfallen.*

Methylalkohol, Holzgeist, Methanol, $CH_3(OH) = CH_4O$, kommt neben Essigsäure in den Destillationsprodukten des Holzes vor und wird aus dem wässerigen Destillationsprodukt des Holzes, dem sogenannten rohen Holzessig, dargestellt.

Er ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, dem Weingeist ähnlich riechende und schmeckende Flüssigkeit, siedet bei 66°, hat das specifische Gewicht 0,814 bei 0°, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure etc., löst seinerseits ätherische Oele und alle Salze, welche in gewöhnlichem Alkohol löslich sind, und brennt, angezündet, wie Weingeist.

Er wird in der Anilinfarbenfabrikation vielfach angewendet. In unreinem Zustande dient er zum Denaturieren des Spiritus.

Der wichtigste aller Alkohole, von welchem der Name der gesamten Körperklasse abgeleitet worden ist, ist der

Aethylalkohol, Weingeist, Aethanol, *Spiritus vini*, C_2H_6O oder $CH_3.CH_2OH$, welcher der wirksame Bestandteil aller berauschenden Getränke ist und durch *Gärung* des Zuckers $C_6H_{12}O_6$ entsteht. Durch Hefe, einen kugel- oder eiförmigen Sprosspilz, wird der Zucker geradeauf in $2\ CO_2$ und $2\ C_2H_6O$ zerlegt.

Beim Keimen von Getreide, z. B. Gerste, entsteht ein eigentümlicher Körper, Diastase, welcher namentlich bei höherer Temperatur Stärkemehl, $C_6H_{10}O_5$, in Zucker, $C_6H_{12}O_6$, überzuführen vermag. Man stellt deshalb in grösstem Massstabe Alkohol dar, indem man stärkemehlhaltige Stoffe (Roggen, Gerste, Reis, Mais, Kartoffeln) mit Wasser und gekeimter Gerste (Malz) bei höherer Temperatur zusammenbringt und zu der so erhaltenen Zuckerlösung Hefe hinzufügt. Nach Beendigung der Gärung wird, falls die Flüssigkeit nicht direkt zum Genusse dient, wie Wein und Bier, der entstandene Alkohol abdestilliert.

Neben Aethylalkohol entstehen in geringer Menge Bernsteinsäure und Glycerin, namentlich aber Alkohole höherer Kohlenstoffreihen (Propylalkohol, Isobutylalkohol, Isoamylalkohol), welche den Geschmack des Alkohols stark beeinflussen und durch nochmalige Destillation des „Rohspiritus", durch „Rektifikation" in grossen komplizierten Apparaten entfernt werden. Man bezeichnet diese höheren Alkohole als Fusel.

Der Alkohol ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 78,5° siedet, bei 15° das specifische Gewicht 0,79 besitzt und erst bei — 130° erstarrt. Er ist giftig und bewirkt, in die Venen eingespritzt, in kurzer Zeit den Tod. Er besitzt erfrischenden Geruch, brennenden Geschmack, zieht mit Begierde Wasser an, sodass er manchen Salzen das Krystallisationswasser entzieht (z. B. dem Natriumsulfat: $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$), ist entzündlich und brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Er löst ätherische Oele, Harze, Fette, Brom, Jod, in kleiner Menge Schwefel und Phosphor. Mit verschiedenen Salzen, z. B. mit Calciumchlorid, verbindet er sich zu krystallisierenden Verbindungen.

Von Derivaten des Aethylalkohols, bei denen der am Kohlenstoff befindliche Wasserstoff durch andere Elemente oder Radikale vertreten ist, seien erwähnt:

Monochloräthylalkohol, Monochlorhydrin, CH_2ClCH_2OH, Dichloräthylalkohol, $CHCl_2.CH_2OH$ (Siedepunkt 146°), Trichloräthylalkohol, $CCl_3.CH_2OH$ (Siedepunkt 151°), die beiden letzteren aus Dichlor- und Trichloraldehyd und Zinkäthyl dargestellt.

Propylalkohol, α. Propanol, C_3H_8O oder $CH_3.CH_2.CH_2(OH)$, kommt in geringer Menge unter den Gärungsprodukten des Zuckers, also im Rohspiritus, vor, ist eine angenehm alkoholisch

riechende, mit Wasser mischbare, bei 98° siedende Flüssigkeit, welche durch Oxydation in Propionaldehyd und Propionsäure übergeht.

Isopropylalkohol, β. Propanol, $CH_3.CH(OH).CH_3$, ist eine dem normalen Propylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 83° siedet, mit Wasser mischbar ist und bei der Oxydation Aceton liefert.

Dargestellt wird er, indem man Glycerin, $C_3H_8O_3$, mit Jodwasserstoffsäure erwärmt und das so entstandene Isopropyljodid, C_3H_7J, mit Wasser und Bleihydroxyd kocht:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 2J_2;$$
$$2C_3H_7J + Pb(OH)_2 = 2C_3H_7OH + PbJ_2.$$

Butylalkohole, C_4H_9OH.

1) **Normaler Butylalkohol**, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$, ist durch Reduktion des Butyraldehyds dargestellt worden, kann aber auch durch Gärung aus dem Glycerin gewonnen werden. Er ist eine teils nach Alkohol, teils nach Fuselöl riechende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser löslich, aber nicht in allen Verhältnissen damit mischbar ist, und siedet bei 116°. Durch Oxydation geht er in Butyraldehyd und in normale Buttersäure über.

2) **Sekundärer Butylalkohol**, $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_3$, entsteht aus dem Erythrit, $(C_4H_{10}O_4)$, mittels Jodwasserstoffsäure in analoger Reaktion wie der Isopropylalkohol aus dem Glycerin, 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 Pseudobutylen, $CH_3.CH:CH.CH_3$. Durch Oxydation geht er zuerst in ein Keton über: $CH_3.CH_2.CO.CH_3$, Methyl-Aethylketon, dann aber zerfällt er bei weiterer Oxydation in zwei Moleküle Essigsäure.

3) **Isobutylalkohol**, $(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$, bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gärung des Zuckers und kommt daher im Rohspiritus vor.

Bei der Rektifikation des Rohspiritus geht er, nachdem der Aethylalkohol abdestilliert 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, Trimethylcarbinol**, $(CH_3)_3.C.OH$, ist aus Chloracetyl, $CH_3.COCl$, und Zinkmethyl, $(CH_3)_2Zn$, dargestellt worden:

$$2[CH_3.COCl + 2(CH_3)_2Zn] + 6H_2O = 2CH_3.C(OH).(CH_3)_2$$
$$+ 4CH_4 + 3Zn(OH)_2 + ZnCl_2.$$

Er stellt eine ölige, bei gewöhnlicher Temperatur zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit von charakteristischem, kampferartigem Geruche dar, die bei 82° siedet, zerfällt leicht in Isobutylen, $CH_2{=}C.(CH_3)_2$, und Wasser und liefert bei der Oxydation hauptsächlich Essigsäure und Propionsäure neben Kohlensäure.

Amylalkohole, $C_5H_{11}OH$. Es giebt acht Amylalkohole:

1)	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$	Normalamylalkohol	Siedep. 137°,
2)	$CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$	Propylmethylcarbinol	Siedep. 119°,
3)	$(C_2H_5).CH(OH).C_2H_5$	Diäthylcarbinol	Siedep. 117°,
4)	$(CH_3)_2{:}CH.CH_2.CH_2OH$	Gärungsamylalkohol	Siedep. 131°,
5)	$CH_3.CH.CH_2OH$ $CH_2.CH_3$	Aktiver Amylalkohol	Siedep. 125°,
6)	$CH_3.CH(OH).CH{:}(CH_3)_2$	Isopropylmethylcarbinol	Siedep. 112°,
7)	$CH_3.CH_2.C(OH){:}(CH_3)_2$	Aethyldimethylcarbinol	Siedep. 102°,
8)	$(CH_3)_3.C.CH_2OH$	Tertiärbutylcarbinol	Siedep. 112°.

Von grösserem Interesse sind:

1) **Normaler Amylalkohol**, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$, aus dem normalen Valeraldehyd dargestellt, ist eine erstickend riechende, bei 137° siedende, farblose Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er in normalen Valeraldehyd und normale Valeriansäure über.

Gewöhnlicher Amylalkohol oder **Gärungsamylalkohol**, Isoamylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2OH$, ist der Hauptbestandteil des Fuselöls. Er wird bei der alkoholischen Gärung des Zuckers gebildet und von dem Rohspiritus durch Destillation getrennt. Er siedet bei 131,4°, ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, deren widriger Geruch zum Husten reizt. Das aus ihm dargestellte Chlorid, $C_5H_{11}Cl$, siedet bei 99°, das Jodid bei 147°.

Wird der Gärungsamylalkohol mit Chlorzink destilliert, so wird er in Wasser und mehrere Amylene, C_5H_{10}, zersetzt. Dieses Rohamylen löst sich beim Schütteln mit sehr kalter, etwas verdünnter Schwefelsäure zum Teil auf, indem sich das saure Sulfat des Amylenhydrats bildet. Diese saure Lösung liefert nach dem Verdünnen mit Wasser bei der Destillation ein Amylen $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_3$, Trimethyläthylen, welches bei 37° siedet und unter dem Namen Pental als Betäubungsmittel in der Medizin Verwendung findet.

Durch Oxydation geht der Isoamylalkohol in Valeraldehyd und in Valeriansäure über, die natürlich beide von dem normalen Aldehyd und der normalen Säure in ihren Eigenschaften differieren.

Mit diesem Alkohol zugleich ist ein zweiter Amylalkohol im Fuselöl enthalten, welcher sich von dem besprochenen hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass er die Polarisationsebene

nach links dreht. Er heisst aktiver Amylalkohol, hat die Konstitution $CH_3.CH_2{>}^{CH_3}CH.CH_2OH$ und siedet bei 125°. Bei der Oxydation liefert er optisch aktiven Valeraldehyd und optisch aktive Valeriansäure.

Aethyldimethylcarbinol, Amylenhydrat, $(CH_3)_2:C(OH).C_2H_5$, aus Amylen und Schwefelsäure darstellbar, erstarrt in der Kälte zu einer bei 12° schmelzenden Masse und siedet bei 102°. Bei der Oxydation liefert dieser Alkohol nur Essigsäure.

Von den 17 möglichen Hexylalkoholen, $C_6H_{13}OH$, sind 14, von den 38 möglichen Heptylalkoholen, $C_7H_{15}OH$, sind 13 bekannt, von noch höheren Alkoholen bieten nur Interesse der **Cetylalkohol**, $C_{16}H_{33}OH$, ein Bestandteil des Walrats, welcher bei 49° schmilzt; der Cerylalkohol, $C_{26}H_{53}OH$, ein bei 79° schmelzender Bestandteil des chinesischen Wachses, und der Melissylalkohol, $C_{30}H_{61}OH$, bei 85° schmelzender Bestandteil des Bienenwachses.

Allgemeine Reaktionen der Alkohole.

Die Alkohole gleichen in Bezug auf die meisten chemischen Umwandlungen, welche sie erleiden, den Hydroxyden der Metalle und werden auch zuweilen als Hydrate bezeichnet, so heisst der Methylalkohol auch Methylhydrat. Jedoch besitzen die Alkohole nicht wie die Metallhydroxyde basische Eigenschaften.

1) Wie die Metallhydroxyde vereinigen sich die Alkohole mit allen Säuren unter Austritt von Wasser zu Verbindungen, welche den Salzen der Metalle an die Seite zu setzen sind, z. B.: $CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$ wie $KOH + HCl = KCl + H_2O$.

Auch die Bezeichnung dieser Verbindungen ist ganz analog der der Salze; KCl heisst Chlorkalium oder Kaliumchlorid, CH_3Cl heisst Chlormethyl oder Methylchlorid. In gleicher Weise wirken alle Säuren, z. B.:

$HNO_3 + CH_3OH = H_2O + CH_3NO_3$, Methylnitrat
$H_2SO_4 + CH_3OH = H_2O + CH_3.HSO_4$, saures Methylsulfat
$H_2SO_4 + 2CH_3OH = 2H_2O + (CH_3)_2SO_4$, neutrales Methylsulfat
$H_3PO_4 + CH_3OH = H_2O + CH_3.H_2PO_4$, primär. Methylphosphat
$H_3PO_4 + 2CH_3OH = 2H_2O + (CH_3)_2HPO_4$, sek. Methylphosphat
$H_3PO_4 + 3CH_3OH = 3H_2O + (CH_3)_3PO_4$, neutral. Methylphosphat.

Die Verbindungen der Alkohole mit den Säuren nennt man zusammengesetzte Aether oder **Ester**, z. B. heisst

CH_3NO_3 auch Salpetersäure-Methylester; $(CH_3)_2SO_4$ Schwefelsäure-Methylester; $(CH_3)_3PO_4$ Phosphorsäure-Methylester.

2) Wie die Metallhydroxyde können auch die Alkohole in Oxyde verwandelt werden. Ebenso wie K.O.H in K.O.K oder K_2O übergeführt werden kann, lässt sich aus $CH_3.O.H$ in einfacher Reaktion $CH_3.O.CH_3$ oder $(CH_3)_2O$ Methyloxyd darstellen. Die aus den Alkoholen darstellbaren Oxyde heissen **Aether.** Das Methyloxyd wird deshalb Methyläther genannt. Aber ebenso wie beim Kaliumhydroxyd der Wasserstoff auch durch andere Metalle als Kalium ersetzt werden kann, so lässt sich in den Alkoholen der Wasserstoff des Hydroxyls auch durch irgend ein anderes Alkoholradikal austauschen, so z. B. $CH_3.OC_2H_5$. Solche Oxyde der Alkohole heissen **gemischte Aether.** (Die Alkoholradikale bezeichnet man mit dem kürzeren Wort „**Alkyle**". Es lässt sich sogar der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls mit Leichtigkeit durch Kalium oder Natrium ersetzen und Verbindungen wie CH_3OK, CH_3ONa erhalten, die Kalium-Methylat oder Natrium-Methylalkoholat, C_2H_5OK Kaliumäthylat etc. genannt werden.

Die **Kalium-** und **Natriumalkoholate** entstehen durch Auflösen von metallischem Kalium oder Natrium in irgend einem Alkohol. Die Lösung erfolgt unter starker Erwärmung unter Wasserstoffentwickelung, z. B.

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H.$$

Sie sind weisse, feste, stark alkalisch reagierende, von dem noch unveränderten Alkohol durch Erhitzen zu befreiende, schwer in reinem Zustande gewinnbare Körper, welche mit Begierde Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft anziehen und sehr reaktionsfähig sind.

Durch Wasser werden sie sofort in Kalium- oder Natriumhydroxyd und den Alkohol zerlegt, z. B.

$$C_2H_5ONa + H_2O = C_2H_5OH + NaHO,$$

durch die Alkylchloride, -bromide, -jodide und durch alle Ester in die betreffenden Salze des Kaliums oder Natriums und in einen Aether verwandelt, z. B.

$$CH_3ONa + CH_3Cl = NaCl + CH_3.O.CH_3$$
$$CH_3ONa + C_2H_5J = NaJ + CH_3.O.C_2H_5.$$

So können mit Leichtigkeit gemischte Aether bereitet werden.

Darstellung der Alkohole.

Alkohole können dargestellt werden:

1) Aus den Halogenalkylen durch Erwärmen mit Kalilauge, z. B. $C_2H_5Br + KHO = C_2H_5OH + KBr$. Da aber in den höheren Reihen und namentlich bei den den sekundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Halogenverbindungen durch Kali- oder Natronlauge leicht Wasserabspaltung und Bildung von Olefinen eintritt, so ist es häufig zweckmässiger, die Halogenverbindungen mit feuchtem Silberoxyd oder mit Bleioxyd und Wasser zu erwärmen.

Ebenso wie die Halogenverbindungen verhalten sich die Ester der Alkohole namentlich mit den organischen Säuren, auch die sauren Ester der mehrbasischen Säuren, der „Estersäuren", z. B. $C_2H_5HSO_4 + 2KHO = K_2SO_4 + H_2O + C_2H_5OH$.

2) Durch Reduktion aus den Aldehyden, Säurechloriden oder Säureanhydriden, Ketonen, und zwar erhält man durch Reduktion eines Aldehyds oder eines der genannten Säurederivate (die Säuren selbst lassen sich nicht reduzieren) einen primären Alkohol, durch Reduktion eines Ketons einen sekundären Alkohol.

3) Durch Einwirkung der Zinkalkyle, z. B. $(CH_3)_2Zn$ auf Aldehyde und Säurechloride. Hierbei entstehen als Zwischenprodukte eigentümliche Zinkverbindungen, welche durch Wasser zu Zinkhydroxyd, Kohlenwasserstoff und einem sekundären (bei Anwendung von Aldehyden) oder tertiären (bei Anwendung von Säurechloriden) Alkohol zerfallen, z. B.

1) a. $CH_3.CHO + (C_2H_5)_2Zn = CH_3.CH\begin{cases}OZnC_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$,

b. $CH_3.CH\begin{cases}OZnC_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 2H_2O = CH_3.CHOH.C_2H_5 + Zn(OH)_2 + C_2H_6$;

2) a. $CH_3.COCl + 2(CH_3)_2Zn = CH_3.C\begin{cases}OZnCH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + Zn\begin{cases}CH_3\\Cl\end{cases}$

b. $CH_3.C\begin{cases}OZnCH_3\\(CH_3)_2\end{cases} + 2H_2O = CH_3.C(OH).(CH_3)_2 + Zn(OH)_2 + CH_4$.

Ungesättigte Alkohole.

Wie von den Paraffinen C_nH_{2n+2}, leiten sich auch von den Olefinen Alkohole ab.

A. Alkohole der Zusammensetzung $C_nH_{2n-1}OH$.

Vinylalkohol, $CH_2{=}CHOH$, ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in verdünnter ätherischer Lösung in einer Verbindung mit Quecksilberoxychlorid und als Aether bekannt. Er bildet sich durch langsame Oxydation des Aethers.

Allylalkohol, C_3H_6O oder $CH_2{=}CH.CH_2OH$, kommt unter den Produkten 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. Er ist eine farblose, eigentümlich 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, $C_3H_5.OC_3H_5$, eine bei 82° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, liefert.

Die höher zusammengesetzten ungesättigten Alkohole werden entweder aus ihren Aldehyden dargestellt, wie z. B. **Crotonylalkohol**, $CH_3.CH{=}CH.CH_2OH$, Siedepunkt 120° oder durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ketone, z. B. **Dimethylallylcarbinol**, $CH_2{=}CH.CH_2.C(CH_3)_2OH$ (Siedepunkt 120°).

Diejenigen ungesättigten Alkohole, welchen die Konstitution $=CH(OH)$ oder $=C(OH)^-$ zukommen würde, lagern sich sofort um zu Aldehyden ^-CHO oder Ketonen $^-CO^-$, z. B. $CH_3.CH{=}CHOH$ lagert sich um zu $CH_3.CH_2.CHO$; $CH_3.C(OH){=}CH.CH_3$ lagert sich um zu $CH_3.CO.CH_2.CH_3$.

Alkohole, $C_nH_{2n-3}(OH)$, Acetylenalkohole.

Propargylalkohol, $C_3H_3OH = CH{\equiv}C.CH_2OH$, eine bei 114° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche ebenso wie Allylen mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silbernitratlösung explosive Niederschläge erzeugt. Aus diesem Alkohol können mit Leichtigkeit das Chlorid, C_3H_3Cl (Siedepunkt 65°), das Bromid, C_3H_3Br (Siedepunkt 90°), das Jodid, C_3H_3J (Siedepunkt 115°) gewonnen werden.

Ester der Alkohole mit anorganischen Säuren.

Die durch Vereinigung von Säuren mit Alkoholen unter Abspaltung von Wasser sich bildenden Verbindungen sind die Ester. Sie entsprechen den Metallsalzen und können aufgefasst werden als Verbindungen, bei welchen der Wasserstoff der Säuren durch Alkyl ersetzt ist. Wenn sämtlicher Wasserstoff einer Säure durch Alkyl vertreten ist, so ist der Ester eine neutrale, den Neutralsalzen entsprechende Substanz,

solche Ester heissen Neutralester. Wenn aber in einer mehrbasischen Säure nur ein Teil des Wasserstoffs durch Alkyl vertreten ist, so nennt man die Verbindung Estersäure; z. B. $C_2H_5.HSO_4$, Aethylschwefelsäure; $C_3H_7.H_2PO_4$, Propylphosphorsäure. Die Estersäuren können den noch unvertretenen Säurewasserstoff durch jegliches Metall austauschen lassen, es sind echte Säuren, und zwar sind diejenigen, welche ein derartiges Wasserstoffatom enthalten, einbasische Säuren, z. B. $CH_3.HSO_4$, Methylschwefelsäure, $(C_2H_5)_2HPO_4$, Diäthylphosphorsäure etc. Estersäuren wie $CH_3H_2PO_4$, bei denen zwei Säurewasserstoffatome unvertreten sind, sind zweibasische Säuren u. s. w. Die Alkylchloride, Bromide, Jodide sind echte Ester.

Alle Ester werden durch Kochen mit starken Basen, zum Teil schon durch Kochen mit Wasser zersetzt, indem sich das Salz der betreffenden Base und Alkohol bildet. Man nennt diesen chemischen Vorgang Verseifung. Die Estersäuren werden leicht schon durch Kochen mit Wasser zerlegt in Alkohol und Säuren, z. B.

$$CH_3Cl + KHO = CH_3OH + KCl;$$
$$C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5OH + H_2SO_4;$$
$$C_3H_7NO_3 + KHO = C_3H_7OH + KNO_3 \text{ u. s. f.}$$

Die Neutralester können dargestellt werden:

1) Durch Einwirkung der Säuren auf die Alkohole direkt, z. B.

$$CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O.$$

Mehrbasische Säuren erzeugen mit den Alkoholen zunächst nur die Estersäuren, z. B.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O;$$
$$C_3H_7OH + H_3PO_4 = C_3H_7.H_2PO_4 + H_2O.$$

2) Durch Einwirkung der Silbersalze auf die Chloride, Bromide oder Jodide, z. B.

$$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5NO_3 + AgJ.$$

3) Durch Einwirkung der Chloride der Säuren auf die Alkohole oder besser auf die Natriumalkoholate, z. B.

$$2\,C_2H_5OH + SO_2Cl_2 = 2\,HCl + (C_2H_5O)_2SO_2 \text{ Aethylsulfat;}$$
$$3\,C_3H_7OH + POCl_3 = 3\,HCl + (C_3H_7O)_3PO \text{ Propylphosphat.}$$

Die Neutralester sind in Wasser wenig oder gar nicht lösliche, beim Erhitzen sich verflüchtigende Verbindungen. Die Estersäuren werden beim Erhitzen zersetzt.

Alkylschwefelsäuren. Setzt man zu einem Alkohol konzentrierte Schwefelsäure, so findet starke Erwärmung statt und es bildet sich sofort die betreffende Alkylschwefelsäure.

Die Alkylschwefelsäuren sind in reinem Zustande wenig gekannt, sind meist fest, leicht zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich und gehen beim Kochen mit Wasser wieder in Schwefelsäure und Alkohol über, z. B.

$$CH_3O.SO_2.OH + H_2O = HO.SO_2.OH + CH_3(OH).$$

Sie sind starke einbasische Säuren. Ihre Salze sind leicht in Wasser löslich. Ihre Kalium- oder Bariumsalze werden sehr häufig statt der Chloride, Bromide oder Jodide der Alkohole angewendet, um anderweitige Derivate darzustellen, weil der Rest SO_4H leicht austauschbar ist, z. B.

$$C_2H_5KSO_4 + KSH = C_2H_5SH + K_2SO_4.$$

Schwefelsäureester entstehen beim Erhitzen der Alkyljodide mit Silbersulfat Ag_2SO_4 und sind ölige, nur bei hoher Temperatur oder nicht ohne Zersetzung flüchtige Oele.

Methylsulfat, $(CH_3)_2SO_4$, entsteht beim Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure und siedet bei 188°.

Salpetersäureester entstehen durch Einwirkung reiner konzentrierter Salpetersäure auf die Alkohole, wobei die Salpetersäure namentlich frei von Stickstoffdioxyd sein muss. Sie explodieren bei schnellem Erhitzen.

Methylnitrat, CH_3NO_3, siedet bei 66°; Aethylnitrat $C_2H_5NO_3$, bei 86°, Propylnitrat, $C_3H_7NO_3$, bei 110°.

Die Ester der schwefligen und der salpetrigen Säure können zweierlei Art sein. Die schweflige Säure, wie sie in ihren Salzen auftritt, hat die Konstitution $SO_2 < \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}$ (vergl. Anorg. Chem. S. 105), d. h. das eine der beiden H-Atome ist mit Sauerstoff, das andere mit Schwefel verbunden, folglich entstehen, wenn eins der beiden H durch Alkyl ersetzt wird, zwei voneinander sehr wesentlich verschiedene Verbindungen: z. B. $CH_3O.SO_2H$ und $CH_3.SO_2.OH$. Beide sind einbasische Säuren, aber nur die erste der beiden Verbindungen ist eine Estersäure, da bei allen Estersäuren

das säurebildende Element (hier also der Schwefel) nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoffe des Alkyls vereinigt ist. Sie allein heisst Methylschweflige Säure. Die zweite ist keine Estersäure, da in ihr der Schwefel direkt mit dem Kohlenstoff des Alkyls verbunden ist. Man hat derartige Verbindungen **Sulfosäuren** genannt. Wir werden sie später kennen lernen. Die Neutralester der schwefligen Säure würden demnach als die Ester der Sulfosäuren zu betrachten sein, z. B. $(CH_3)_2SO_3 = CH_3.SO_2.OCH_3$ Methylsulfosäure-Methylester. Aber man kann durch Einwirkung von Thionylchlorid, $SOCl_2$, auf die Alkohole Ester erhalten, welche sich von einer Säure, $SO(OH)_2$, ableiten, z. B. $SOCl_2 + 2C_2H_5OH = 2HCl + SO(OC_2H_5)_2$. Von diesen Neutralestern mögen erwähnt werden: Methylsulfit, $(CH_3O)_2SO$, siedet bei 121°, Aethylsulfit, $(C_2H_5O)_2SO$, siedet bei 161°.

In ähnlicher Weise ist die Konstitution der salpetrigen Säure hinsichtlich deren Ester aufzufassen, entweder $HO.NO$ oder $H.NO_2$. Die Salze der salpetrigen Säure leiten sich bald von der ersten, bald von der zweiten Form ab. So erhält man durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Methyljodid hauptsächlich die Verbindung $CH_3O.NO$, dagegen durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodmethyl die von der erwähnten völlig verschiedene Verbindung $CH_3.NO_2$. Im ersten Falle ist das Alkyl mit dem Sauerstoff des NO_2 vereinigt, es ist der Salpetrigsäureester des Methyls, im zweiten Falle ist das Alkyl mit dem Stickstoff verbunden, es heisst Nitromethan und soll später abgehandelt werden. Man nennt die Verbindungen $R.NO_2$ (wobei R irgend ein organisches Radikal bedeutet) **Nitroverbindungen.**

Salpetrigsäure-Methylester, Methylnitrit, CH_3ONO, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylalkohol erhalten, ist ein bei —12° sich kondensierendes Gas.

Salpetrigsäure-Aethylester, Aethylnitrit, C_2H_5ONO, durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol zu erhalten, ist eine farblose, bei 16,5° siedende, angenehm riechende, in 40 Teilen Wasser lösliche Flüssigkeit. (Durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet, ist der offizinelle *Spiritus aetheris nitrosi* nichts anderes als eine Auflösung von Aethylnitrit in Alkohol.)

Isoamylnitrit, $C_5H_{11}ONO$, welches zu medizinischen Zwecken Verwendung findet, wird durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in heissen Gärungs-Amylalkohol dargestellt und ist eine eigentümlich, nicht unangenehm riechende, bei 97° siedende, beim Aufbewahren allmählich sich zersetzende Flüssigkeit.

Aether.

Die Aether oder Oxyde der Alkoholradikale entstehen aus den Alkoholen durch Abspaltung von Wasser, z. B. $2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$. Eine derartige Wasserabspaltung kann bewirkt werden 1) durch Erwärmen der Alkohole mit Wasser entziehenden Mitteln, namentlich mit Schwefelsäure (auch mit Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure). Die Reaktion verläuft in der Weise, dass sich zunächst eine Aetherschwefelsäure bildet, z. B.

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O,$$

welche beim Erhitzen mit dem etwas im Ueberschusse angewendeten Alkohol unter Rückbildung von Schwefelsäure zum Aether sich zersetzt, z. B.

$$C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5OH = C_2H_5.O.C_2H_5 + H_2SO_4;$$

2) können Aether dargestellt werden durch Einwirkung der Halogenverbindungen der Alkohole auf die Natriumalkoholate z. B. $C_3H_7Cl + C_3H_7ONa = NaCl + C_3H_7.O.C_3H_7$. Nach beiden Methoden lassen sich auch gemischte Aether herstellen, z. B.:

$$CH_3.HSO_4 + C_2H_5OH = CH_3.O.C_2H_5 + H_2SO_4$$
$$C_2H_5Br + C_3H_7ONa = C_2H_5.O.C_3H_7 + NaBr;$$

3) entstehen Aether durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Halogenverbindungen der Alkohole.

Die Aether sind neutrale, in Wasser wenig lösliche, bei den niedrigsten Gliedern gasförmige, sonst leicht flüchtige Flüssigkeiten. Sie sind im allgemeinen gegen Säuren und Alkalien recht beständig.

Methyläther oder Methyloxyd, $(CH_3)_2O$, entsteht durch Destillation von Methylalkohol mit vier Teilen Schwefelsäure und ist ein angenehm riechendes, leicht entzündliches, in Wasser leicht lösliches, bei -23^0 sich verflüssigendes Gas.

Aethyläther, **Aether**, auch Schwefeläther genannt, *Aether sulfuricus*, $C_4H_{10}O$ oder $C_2H_5.O.C_2H_5$ Aethyloxyd.

Er wird durch Erhitzen einer Mischung von neun Teilen Schwefelsäure mit fünf Teilen Alkohol von 90 Proz. auf 135^0 bis 140^0 dargestellt. Der Apparat ist so eingerichtet, dass man kontinuierlich Alkohol zufliessen lassen kann, weil bei dem Prozess die Schwefelsäure stets regeneriert wird.

Durch Waschen mit Wasser wird der überdestillierte Aether von mit übergerissenem Alkohol und durch gebrannten Kalk von Feuchtigkeit befreit. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Specifisches Gewicht bei $0^0 = 0{,}736$. Er siedet bei 35^0, ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Es ist mit Alkohol mischbar, löslich in 18 Teilen Wasser und löst seinerseits $^1/_{36}$ seines Volums Wasser. Es bewirkt eingeatmet Trunkenheit, dann Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit; man wendet ihn deshalb in gleicher Weise wie Chloroform zur Hervorbringung von Unempfindlichkeit bei schmerzhaften Operationen an.

Chlor wirkt auf den Aether ein und substituiert Wasserstoff. Man erhält so: 1) Monochloräther, $C_4H_9ClO = CH_3.CHCl.O.C_2H_5$, farblose, bei 97—98° siedende Flüssigkeit; 2) Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O = CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$. bei ca. 145° siedende Flüssigkeit; 3) Tetrachloräther, $C_4H_6Cl_4O = CCl_3.CHCl.O.C_2H_5$, bei 190° siedendes Oel; 4) Perchloräther, $C_4Cl_{10}O$, bei 69° schmelzende Krystalle.

Mit Brom liefert der Aether eine leicht zersetzliche krystallisierende und bei 22° schmelzende Verbindung $C_4H_{10}O.Br_3$.

Lässt man methylschwefelsaures Kalium oder Jodmethyl und Natriumäthylat aufeinander wirken, so erhält man den Methyläthyläther, $CH_3OC_2H_5$, als eine bei 11° siedende Flüssigkeit.

Normalpropyläther, $(C_3H_7)_2O$, siedet bei 86°, Isopropyläther bei 62°, Isoamyläther bei 176°.

Aldehyde und Ketone.

Wie oben S. 34 erwähnt ist, können die beiden Wasserstoffatome, welche bei den primären Alkoholen an demselben Kohlenstoffatom sich befinden, wie das OH, ihrerseits ebenfalls in OH übergeführt werden, d. h. die Alkohole können oxydiert werden. Das erste Oxydationsprodukt der Alkohole enthält 2 OH an einem Kohlenstoff, z. B.

$$CH_3.CH_2OH + O = CH_3.CH(OH)_2.$$

Solche Dihydroxylderivate, in denen beide OH an einem Kohlenstoff sich befinden, spalten sehr leicht Wasser ab und liefern die **Aldehyde**: $CH_3.CH(OH)_2 = H_2O + CH_3.CHO$. Die Aldehyde sind demnach die Anhydride der Dihydroxylderivate von der allgemeinen Formel $R.CH(OH)_2$ und enthalten sämtlich die Gruppe $\overline{\ }CHO$. Sie können leicht

weiter oxydiert werden, (z. B. $CH_3.COH + O = CH_3.COOH$) und liefern hierbei Säuren der gleichen Kohlenstoffreihe.

Bei den sekundären Alkoholen, welche neben dem OH an demselben Kohlenstoff nur noch ein H enthalten, kann dieses H in gleicher Weise zu OH oxydiert werden, wir gelangen zu Verbindungen, welche die Gruppe $\overline{C(OH)_2}$ enthalten, z. B.

$$CH_3.CHOH.CH_3 + O = CH_3.C(OH)_2.CH_3.$$

Diese Dihydroxylprodukte spalten ebenso leicht H_2O ab und gehen in Verbindungen über, in denen die charakteristische Gruppe CO mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist. Solche Verbindungen hat man **Ketone** genannt, z. B. $CH_3.CO.CH_3$, $CH_3.CO.C_2H_5$ etc. Die Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, dass in den letzteren das CO stets einerseits mit H, andererseits mit einem kohlenstoffhaltigen Radikal, in den ersteren dagegen das CO stets mit zwei kohlenstoffhaltigen Radikalen verbunden ist, z. B.

$$CO < \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix} \text{ Aldehyd, } CO < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \text{ Keton.}$$

Da die Ketone an demjenigen Kohlenstoff, welches mit dem Sauerstoff verbunden ist, kein H mehr besitzen, so können sie auch nicht bei der Oxydation eine Säure derselben Kohlenstoffreihe liefern, vielmehr sind sie weit schwieriger oxydierbar als die Aldehyde und liefern stets zwei Säuren niederer Kohlenstoffreihen. So liefert z. B. der Aldehyd C_3H_6O eine Säure $C_3H_6O_2$

$$CH_3.CH_2.CHO + O \text{ giebt } CH_3.CH_2.COOH,$$

Dagegen liefert das Keton C_3H_6O zwei Säuren, $C_2H_4O_2$ und CH_2O_2

$$CH_3.CO.CH_3 + 3O \text{ giebt } CH_3.COOH + CHOOH.$$

Die leichte Oxydierbarkeit und das Vermögen, eine Säure derselben Kohlenstoffreihe zu liefern, unterscheidet die Alkohole von den Ketonen, im übrigen verhalten sie sich in den meisten Reaktionen gleich.

Ihre Darstellung geschieht entweder durch Oxydation der primären und sekundären Alkohole (am besten mittels Chromsäure) oder durch Erhitzen der Calcium- oder Barium-

salze der organischen Säuren. Hierbei liefert im allgemeinen das Erhitzen („trockene Destillation") des Salzes einer Säure für sich allein ein Keton, in welchem die beiden mit dem CO verbundenen Radikale untereinander gleich sind. So liefert essigsaures Calcium, $(CH_3.COO)_2Ca$, Dimethylketon, $(CH_3)_2CO$:

$$(CH_3.COO)_2Ca = CaCO_3 + (CH_3)_2CO,$$

propionsaures Calcium, $(C_2H_5COO)_2Ca$, liefert Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$:

$$(C_2H_5COO)_2Ca = CaCO_3 + (C_2H_5)_2CO,$$

dagegen erhält man bei der trockenen Destillation eines Gemenges der Salze zweier Säuren ein Keton mit zwei verschiedenen Radikalen, so z. B. liefert ein Gemisch von essigsaurem und propionsaurem Calcium Methyläthylketon, $CH_3.CO.C_2H_5$:

$$(CH_3COO)_2Ca + (C_2H_5COO)_2Ca = 2\,CaCO_3 + 2\,CH_3.CO.C_2H_5.$$

Nur wenn man ein Gemisch von ameisensaurem Calcium, $(HCOO)_2Ca$, mit dem Salze irgend einer anderen organischen Säure anwendet, erhält man einen Aldehyd, z. B.

$$(CH_3.COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca = 2\,CaCO_3 + 2\,CH_3.COH.$$

Da die Aldehyde und Ketone nur die Anhydride der Dihydroxylprodukte sind, so sind folgende Reaktionen leicht zu verstehen.

1) Viele Aldehyde und auch manche Ketone vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Wasser zu sog. Hydraten, welche bei höherer Temperatur wieder leicht das aufgenommene Wasser abspalten, z. B.

$$CH_3.CHO + H_2O = CH_3.CH(OH)_2,$$
$$CCl_3.CHO + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2,$$
$$CCl_3.CO.CH_3 + H_2O = CCl_3.C(OH)_2.CH_3 \text{ u. s. f.}$$

Noch leichter vereinigen sie sich mit Alkoholen zu sogenannten Alkoholaten, z. B.

$$CCl_3.CHO + C_2H_5OH = CCl_3.CH\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases}.$$

Bei höherer Temperatur, namentlich wenn schwach wasseranziehende Stoffe zugegen sind, z. B. Calciumchlorid, liefern die Aldehyde und ihre Alkoholate mit überschüssigen Alkoholen die sog. **Acetale**, das sind die Dialkyläther der Dihydrate, z. B. $CH_3.CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$:

$$CH_3.CHO + 2C_2H_5OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Die Ketone bilden keine Alkoholate und keine Acetale.

2) Mit Schwefelwasserstoff liefern Aldehyde und Ketone geschwefelte Verbindungen, indem zunächst H_2S sich anlagert, die so entstandene Verbindung aber leicht Wasser abspaltet, z. B.

$$CH_3CHO + H_2S = CH_3.CH{<}^{OH}_{SH};$$

$$CH_3.CH{<}^{OH}_{SH} = H_2O + CH_3.CHS.$$

Mit geschwefelten Alkoholen (Mercaptanen) vereinigen sie sich zu geschwefelten Acetalen, welche bei den Aldehydderivaten als Mercaptale, bei den Ketonderivaten als Mercaptole bezeichnet werden, z. B.

$$CH_3.CHO + 2C_2H_5SH = CH_3.CH(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$
$$CH_3.CO.CH_3 + 2C_2H_5SH = CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH_3 + H_2O.$$

Auch hier bildet sich zuerst das geschwefelte Alkoholat, aus welchem dann unter Wasserabspaltung das geschwefelte Acetal entsteht.

3) Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich Aldehyde und Ketone zu meist schwer löslichen Salzen von Sulfonsäuren, z. B.

$$CH_3.CHO + NaHSO_3 = CH_3.CH{<}^{OH}_{SO_3Na};$$

$$(CH_3)_2CO + NaHSO_3 = (CH_3)_2C{<}^{OH}_{SO_3Na}.$$

Man benutzt diese Verbindungen häufig zur Reindarstellung der Aldehyde und Ketone.

4) Mit Ammoniak vereinigen sich die Aldehyde zu Aldehydammoniaken, z. B.

$$CH_3.CHO + NH_3 = CH_3.CH{<}^{OH}_{NH_2},$$

aus denen ohne tiefgreifendere Zersetzung H_2O meist nicht abgespalten werden kann. Ist jedoch gleichzeitig Silbernitrat zugegen, so entstehen Doppelverbindungen von Silbernitrat mit „Iminen", welche sehr leicht unter Abscheidung von metallischem Silber in Form eines Spiegels sich zersetzen:

$$2CH_3.CHO + 2NH_3 + AgNO_3$$
$$= (CH_3.CH{=}NH)_2.AgNO_3 + 2H_2O,$$

$$(CH_3.CH{=}NH)_2AgNO_3 + 2H_2O$$
$$= 2CH_3COOH + Ag + 2NH_3 + NO.$$

Die Erzeugung eines „Silberspiegels" beim Erwärmen mit Silbernitrat und Ammoniak ist für die Aldehyde charakteristisch. Die Ketone liefern mit Ammoniak eigentümliche Kondensationsprodukte.

Dagegen geben die Aldehyde mit Aminbasen sehr leicht unter Wasserabspaltung die entsprechenden Substitutionsprodukte, z. B.

$$CH_3.CHO + CH_3NH_2 = CH_3.CH{=}NCH_3 + H_2O,$$

ebenso vereinigen sich sowohl Aldehyde als auch Ketone sehr leicht mit Hydrazinen zu sog. Hydrazonen:

$$CH_3.CHO + H_2N.NHCH_3 = CH_3.CH{=}N.NHCH_3,$$
$$(CH_3)_2.CO + H_2N.NHCH_3 = (CH_3)_2.C{=}N.NHCH_3$$

und mit Hydroxylamin zu sog. Aldoximen bezw. Ketoximen:

$$CH_3.CHO + NH_2OH = CH_3.CH{=}NOH \text{ Acetaldoxim.}$$
$$(CH_3)_2.CO + NH_2OH = (CH_3)_2.C{=}NOH \text{ Dimethylketoxim.}$$

5) Mit Blausäure HCN vereinigen sich Aldehyde und Ketone zu sog. Cyanhydrinen:

$$CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH(OH).CN \text{ Aldehydcyanhydrin,}$$
$$(CH_3)_2.CO + HCN = (CH_3)_2.C(OH).CN \text{ Acetoncyanhydrin.}$$

6) Durch Wasserstoff in statu nascendi können Aldehyde und Ketone zu Alkoholen reduziert werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher das an Kohlenstoff doppelt gebundene Sauerstoffatom sich zur einfachen Bindung loszulösen vermag, zeigt sich namentlich bei den sog. Polymerisationen und Kondensationen, welche diese Körperklassen erleiden. Es treten nämlich namentlich bei den Aldehyden 1) je drei Moleküle zu einem Molekül zusammen, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, indem der Sauerstoff sich mit einer Affinität loslöst und durch die frei gewordenen Affinitäten (eine an C und eine an O) findet Bindung zwischen mehreren Molekülen in der Weise statt, dass stets Kohlenstoff eines Moleküls mit Sauerstoff eines zweiten sich vereinigt, z. B.

$$CH_3.CH{=}O \text{ giebt } \begin{array}{ccc} CH_3.CH & - & O \\ | & & | \\ O & & CH.CH_3, \\ | & & | \\ CH_3.CH & - & O \end{array}$$

oder 2) es treten zwei oder mehrere Moleküle in der Weise zusammen, dass das O sich mit Wasserstoff eines zweiten Moleküls verbindet und die Kohlenstoffatome selbst sich gegenseitig miteinander vereinigen, z. B.

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO.$$

Man bezeichnet diese eigentümliche Vereinigung zweier Aldehyde als Aldolkondensation. Es können eine derartige Kondensation auch zwei verschiedene Aldehyde erleiden, z. B.

$$CH_3.CH_2.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CHO.$$

Aber auch zwei Ketone, sogar ein Aldehyd und ein Keton können sich in dieser Weise miteinander verbinden, z. B.

1) $(CH_3)_2.CO + CH_3.CO.CH_3 = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO.CH_3$,
2) $(CH_3)_2.CO + CH_3.CHO = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CHO$,
3) $CH_3.CHO + CH_3.CO.CH_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$.

Wie man sieht, entstehen bei diesen Reaktionen Verbindungen, welche zugleich Alkohol und Aldehyde bezw. Ketone sind. Diese Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie sehr leicht Wasser abspalten, indem das OH mit H eines benachbarten Kohlenstoffatoms sich vereinigt. Dadurch entstehen ungesättigte Aldehyde oder Ketone; z. B.

$CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$
giebt $CH_3.CH{=}CH.CHO$ Crotonaldehyd,

$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO.CH_3$
giebt $(CH_3)_2.C{=}CH.CO.CH_3$ Mesityloxyd etc.

Aldehyde der Zusammensetzung $C_nH_{2n}O$.

Formaldehyd. Leitet man die Dämpfe des Methylalkohols gemischt mit Luft über eine schwach erhitzte Rolle von Kupferdraht, so findet Erglühen des Kupferdrahtes statt, indem durch den Sauerstoff der Luft zunächst das Kupfer zu Kupferoxyd und durch dieses der Methylalkohol oxydiert wird. Beim Abkühlen der Dämpfe erhält man eine eigentümlich riechende Flüssigkeit, in welcher Methylaldehyd oder Formaldehyd, (Methanal) wahrscheinlich als Methylenhydrat $CH_2(OH)_2$ gelöst sich befindet. Diese Flüssigkeit liefert bei vorsichtigem Verdampfen einen festen, amorphen, in Wasser löslichen Körper von der Zusammensetzung CH_2O, Paraformaldehyd, aber von unbekannter Molekulargrösse, welcher in höherer Temperatur verdampft und im Dampfzustande die der Formel CH_2O entsprechende Molekulargrösse besitzt, also der eigentliche Aldehyd der Methanreihe ist. Beim Erkalten verdichtet sich der Methylaldehyd zum grössten Teil wieder.

Der reine Aldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches in sehr niedriger Temperatur sich verdichtet, bei —21° siedet und äusserst leicht geneigt ist, sich durch Polymerisation in eine weisse feste Masse zu verwandeln, welche krystallinisch in Wasser unlöslich ist, und **Trioxy-**

methylen oder Metaformaldehyd heisst. Es schmilzt bei 171°, verdampft in höherer Temperatur und liefert wieder zunächst den einfachen Formaldehyd. Ausserdem ist noch ein bei 60° schmelzendes sogenanntes Trioxymethylen bekannt.

Setzt man zu der ursprünglichen Lösung des Aldehyds, also des Methylenhydrats, Calciumhydroxyd oder Magnesiumhydroxyd, so findet eine Polymerisation des Aldehyds in der Weise statt, dass sechs Moleküle sich zu einem zusammenlagern, und man erhält verschiedene Verbindungen der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, welche zu den Kohlenhydraten (s. später) gehören.

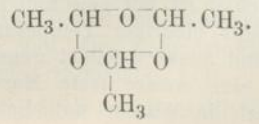
Die wässerige Lösung des Formaldehyds wirkt schon in sehr grosser Verdünnung fäulniswidrig, sodass der Formaldehyd als kräftiges Desinfektionsmittel benutzt werden kann.

Methylal, $CH_2(OCH_3)_2$, durch vorsichtige Oxydation des Methylalkohols mit Braunstein und Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Natriummethylat CH_3ONa auf Methylenjodid zu erhalten, ist eine angenehm riechende, bei 42° siedende, in drei Teilen Wasser lösliche Flüssigkeit.

Acetaldehyd, auch Aldehyd schlechtweg genannt, Aethanal, C_2H_4O oder $CH_3.CHO$, entsteht bei der Oxydation des Alkohols und ist eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit von 0,8 specifischem Gewicht, die bei 21° siedet. Er ist mit Wasser und Alkohol unter Erwärmung mischbar, in Aether in allen Verhältnissen löslich. Er ist entzündlich. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt liefert er einen Silberspiegel. Durch Kalilauge wird er in ein gelbes sprödes Harz verwandelt.

Leitet man in eine ätherische Lösung von Aldehyd Ammoniakgas, so bildet sich Aldehydammoniak, $CH_3.CH(OH).NH_2$ oder C_2H_7NO, eine in Rhomboëdern krystallisierende, bei 100° destillierende Substanz, aus welcher durch Säuren wieder Aldehyd erzeugt wird.

Der Aldehyd polymerisiert sich in zwei Modifikationen, indem je drei Moleküle C_2H_4O zu einem Molekül $C_6H_{12}O_3$ sich zusammenlagern. Wahrscheinlich haben beide Modifikationen die Konstitution



1) **Paraldehyd**, farblose, in der Winterkälte fest werdende, bei 12° schmelzende, bei 125° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch. 2) **Metaldehyd**, lange, stark glänzende Nadeln, die bei 115° ohne zu schmelzen und unter teilweiser Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd sublimieren, beim Erhitzen auf dieselbe Temperatur in geschlossenem Rohre jedoch vollständig in den gewöhnlichen Aldehyd sich umwandeln.

Mit einer Spur Salzsäure versetzt, verbinden sich zwei Moleküle Aldehyd miteinander zu Aldol:

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO,$$

einer dicken Flüssigkeit, welche bei erhöhter Temperatur Wasser abspaltet und in Crotonaldehyd, $CH_3.CH{=}CH.CHO$, übergeht.

Acetal, $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$, entsteht mit dem Aldehyd zugleich bei der Oxydation des Alkohols und ist eine farblose, ätherisch riechende, bei 104° siedende Flüssigkeit. Es bildet sich auch leicht aus Aldehyd, wenn man denselben mit Alkohol und ein wenig Chlorcalcium oder Chlorzink versetzt und destilliert.

Vom Aldehyd leiten sich chlorierte Substitutionsprodukte ab: Monochloraldehyd, Dichloraldehyd, Trichloraldehyd oder Chloral. **Monochloraldehyd**, $CH_2Cl.CHO$, ist eine bei 85°, **Dichloraldehyd**, $CHCl_2.CHO$, eine bei 90° siedende Flüssigkeit. Beide verwandeln sich beim Aufbewahren durch Polymerisation in feste Massen.

Chloral, $CCl_3.CHO$ oder C_2HCl_3O, wird durch Einleiten von Chlor in 98prozentigen Alkohol und Zersetzen des entstandenen Produktes mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Durch die Einwirkung des Chlors geht der Alkohol zunächst in Aldehyd über: $C_2H_6O + Cl_2 = C_2H_4O + 2\,HCl$, welcher dann weiter chloriert wird: $C_2H_4O + 3\,Cl_2 = C_2HCl_3O + 3\,HCl$.

Das Chloral (auch Chloralanhydrid genannt) ist eine farblose, eigentümlich riechende, bei 97° siedende Flüssigkeit, die mit Begierde Wasser anzieht und beim Aufbewahren in eine feste, in Wasser völlig unlösliche Masse, Metachloral, sich verwandelt. Mischt man Chloral mit Wasser, so entsteht unter bedeutender Temperaturerhöhung

Chloralhydrat, $CCl_3.CH(OH)_2$ oder $C_2HCl_3O + H_2O$, eine in weissen Tafeln krystallisierende, bei 57° schmelzende

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

Mit Alkohol verbindet sich das Chloral gleichfalls und bildet das Chloralalkoholat, $CCl_3{-}CH(OH)OC_2H_5$ oder $C_2HCl_3O + C_2H_6O$, eine in langen Nadeln krystallisierende Verbindung.

Durch Alkalien wird das Chloral in Chloroform und Ameisensäure zersetzt:

$$CCl_3.CHO + KHO = CCl_3H + CHKO_2.$$

Das Chloral verbindet sich als Aldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, reduziert Silberlösung und kann zu Trichloressigsäure oxydiert werden.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich das Chloralanhydrid zu Chloralammoniak, $CCl_3.CH(OH).NH_2$, welches durch einen Ueberschuss von Chloralanhydrid ein Molekül H_2O abspaltet und in Chloralimid, $CCl_3.CH{=}NH$, übergeht. Letzteres jedoch polymerisiert sich sofort und verwandelt sich in zwei feste Produkte, $(C_2HCl_3.NH)_3$.

Durch Einwirkung von Brom auf Alkohol entsteht das **Bromal**, $CBr_3.CHO$, eine durchdringend riechende, bei 172° siedende Flüssigkeit, die durch Alkalien zu Bromoform, $CHBr_3$, und Ameisensäure zersetzt wird, mit Wasser sich zu **Bromalhydrat** verbindet und in chemischer Beziehung vollständig dem Chloral analog ist.

Propionaldehyd, C_3H_6O oder $CH_3.CH_2.CHO$, durch Oxydation des Propylalkohols oder durch Destillation eines Salzes der Propionsäure mit einem Salz der Ameisensäure darstellbar, ist eine farblose, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit von erstickendem, aldehydartigem Geruch, siedet bei 49°, reduziert Silberlösung und oxydiert sich schon an der Luft zu Propionsäure.

Butyraldehyd, C_4H_8O oder $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$, siedet bei 75°,
Isobutyraldehyd, C_4H_8O oder $(CH_3)_2.CH.CHO$, siedet bei 63°,
Valeraldehyd, $C_5H_{10}O$ oder $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$, siedet bei 103°,
Isovaleraldehyd, $C_5H_{10}O$ oder $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHO$, siedet bei 92°,
Methyläthylacetaldehyd, $C_5H_{10}O$ oder $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH.CHO$, siedet bei 91°,
Trimethylacetaldehyd, $C_5H_{10}O$ oder $(CH_3)_3.C.CHO$, siedet bei 74°.

Oenanthaldehyd, Oenanthol, $C_7H_{14}O$, durch Destillation von Ricinusöl zu erhalten, ist normaler Heptylaldehyd und siedet bei 155°. Hervorzuheben ist noch Trichlorbutyraldehyd, **Butylchloral**, $C_4H_5Cl_3O$ oder $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$, durch Einleiten von Chlor in Acetaldehyd zu erhalten, ist eine bei 163° siedende, dem Chloral ähnliche ätzende Flüssigkeit, welche mit

Wasser zu Butylchloralhydrat, $C_4H_5Cl_3O.H_2O$, (bei 78° schmelzende Blättchen), mit Blausäure zu Butylchloralcyanhydrin sich verbindet und durch Alkalien in Ameisensäure, Salzsäure und Dichlorpropylen, $CH_3.CCl{=}CHCl$, zerlegt wird.

Aldehyde der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O$.

Acroleïn, Acrol, $C_3H_4O = CH_2{=}CH.CHO$, der Aldehyd des Allylalkohols, wird durch Erhitzen von Glycerin, das man zur Erleichterung der Reaktion mit glasiger Phosphorsäure oder primärem Kaliumsulfat versetzt, dargestellt. Das Glycerin spaltet dabei zwei Moleküle Wasser ab: $C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O$. Es ist eine höchst stechend riechende, die Schleimhäute stark angreifende, bei 52° siedende, schwer in Wasser lösliche Flüssigkeit. In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, verwandelt es sich allmählich durch Polymerisation in eine weisse flockige Substanz, Disacryl. Es vereinigt sich direkt mit Salzsäure zu sog. salzsaurem Acroleïn, $C_3H_4O.HCl$ oder $CH_2Cl.CH_2.CHO$, d. h. β-Chlorpropionaldehyd. Ebenso vereinigt es sich mit Chlor und Brom zu Dichlor- bezw. Dibrompropionaldehyd. Kocht man es mit Silberoxyd, so entsteht ein Silberspiegel und zugleich das Silbersalz der Acrylsäure.

Crotonaldehyd, C_4H_6O oder $CH_3.CH{=}CH.CHO$, aus dem gewöhnlichen Aldehyd, C_2H_4O, durch Kondensation zu erhalten,

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH{:}CH.CHO + H_2O,$$

ist eine stechend riechende, bei 105° siedende Flüssigkeit.

Bei der Einwirkung von Chlor auf den gewöhnlichen Aldehyd entsteht Monochlorcrotonaldehyd, $CH_3.CH{:}CCl.CHO$, eine stechend riechende, bei 149° siedende Flüssigkeit, welche leicht mit Chlor sich zu Butylchloral vereinigt.

Tiglinaldehyd, $C_5H_8O = CH_3.CH{=}C(CH_3).CHO$, durch Destillation aus Guajakharz und durch Kondensation eines Gemenges von Acetaldehyd und Propionaldehyd zu erhalten, siedet bei 116°.

Ketone.

Der Name „Keton" ist von dem ersten Glied der Klasse, dem Aceton (Dimethylketon) abgeleitet. Ausser den oben (S. 49) erwähnten Darstellungsmethoden entstehen Ketone auch durch Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkyle auf die Säurechloride; so giebt Zinkmethyl, $(CH_3)_2Zn$, und Acetylchlorid, $CH_3.COCl$, Aceton $CH_3.CO.CH_3$:

$$2CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = 2CH_3COCH_3 + ZnCl_2.$$

Ferner entstehen sie bei der Zersetzung des Acetessigesters und seiner Derivate durch Alkalien, z. B.

$$CH_3.CO.CH_2CO_2C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO.CH_3 + K_2CO_3 + C_2H_6O + H_2O.$$

Aceton, Dimethylketon, C_3H_6O oder $CH_3.CO.CH_3$, entsteht bei der trockenen Destillation des Zuckers, der Weinsäure etc. und bildet einen Bestandteil der Destillationsprodukte des Holzes, ist daher im rohen Holzgeist enthalten.

Es wird durch trockene Destillation essigsaurer Salze dargestellt:

$$\begin{matrix} CH_3.COONa \\ +CH_3.COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3,$$

und ist eine wasserhelle, eigentümlich riechende, bei 56° siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) über, durch Reduktion (mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung) in Isopropylalkohol:

$$CH_3.CO.CH_3 + 3O = CH_3.COOH + CHOOH$$
$$CH_3.CO.CH_3 + H_2 = CH_3.CH(OH).CH_3.$$

Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisierenden Verbindungen.

Im Aceton lässt sich für Wasserstoff Chlor substituieren, und zwar durch direkte Einwirkung von Chlorgas auf Aceton:

Monochloraceton, C_3H_5ClO, farblose, zu Thränen reizende, bei 119° siedende Flüssigkeit. **Dichloraceton,** $CHCl_2.CO.CH_3$, siedet bei 120°. Die ihr isomere Verbindung, symmetrisches Dichloraceton, $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$, bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 43° und siedet bei 172—174°. **Trichloraceton,** $CCl_3.CO.CH_3$, siedet bei 170—172°. **Pentachloraceton,** C_3HCl_5O, siedet bei 190°. **Perchloraceton,** C_3Cl_6O, siedet bei 200°.

Die höher gechlorten Acetone, Trichloraceton etc., vereinigen sich mit Wasser zu krystallisierenden Hydraten, gleichen demnach in dieser Beziehung dem Chloral.

Durch gasförmige Salzsäure oder konzentrierte Schwefelsäure wird das Aceton kondensiert zu

Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$ oder $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3$, farblose, bei 130° siedende Flüssigkeit;

Phoron, $C_9H_{14}O = (CH_3)_2.C{=}CH.CO.CH{=}C.(CH_3)_2$ (bei 28° schmelzend und bei 196° siedend); und **Mesitylen,** C_9H_{12}, welchem wir bei den sog. aromatischen Verbindungen gegnen werden.

Wie Salzsäure wirken auch die Alkalien kondensierend auf das Aceton ein. Das Ammoniak bewirkt hierbei gleichzeitig den Austausch von Hydroxyl gegen die Amidogruppe.

Bei der Einwirkung von Ammoniak bilden sich hauptsächlich Diacetonamin, $(CH_3)_2.C(NH_2).CH_2.CO.CH_3$, eine stark basische Flüssigkeit, welche mit Säuren Salze bildet und bei der Destillation

zum grössten Teil in Ammoniak und Mesityloxyd zerfällt, und **Triacetonamin**, $C_9H_{17}NO = (CH_3)_2{:}C.CH_2.CO$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad NH-C-CH_2, \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad (CH_3)_2 \end{array}$$

welches bei 58° schmilzt.

Durch salpetrige Säure wird das Aceton in Isonitrosoaceton, $CH_3.CO.CH{=}N.OH$, (bei 65° schmelzende Blättchen) übergeführt, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Brenztraubensäurealdehyd, $CH_3.CO.CHO$, übergeht. Aehnlich dem Aceton verhalten sich die anderen Ketone.

Methyläthylketon, $C_4H_8O = CH_3.CO.C_2H_5$, Siedepunkt 81°,
Diäthylketon, $C_5H_{10}O = C_2H_5.CO.C_2H_5$, Siedepunkt 103°,
Methylpropylketon, $C_5H_{10}O = CH_3.CO.C_3H_7$, Siedepunkt 101°,
Methylisopropylketon, $C_5H_{10}O = CH_3.CO.CH(CH_3)_2$, Siedepunkt 96°,
Pinakolin, $C_6H_{12}O = CH_3.CO.C(CH_3)_3$, Siedepunkt 106°,
Dipropylketon, $C_7H_{14}O = C_3H_7.CO.C_3H_7$, Siedepunkt 144° etc.

Säuren.

Wie oben, S. 40, auseinandergesetzt ist, sind die Verbindungen, welche die Carboxylgruppe COOH enthalten, Säuren, weil sie mit allen Basen sich zu Salzen vereinigen. Sie gleichen in ihren Eigenschaften völlig den anorganischen Säuren und werden zum Unterschiede von diesen organische Säuren oder Carbonsäuren genannt. Da es lediglich der Wasserstoff der Carboxylgruppe ist, welcher bei der Salzbildung durch Metall ersetzt wird, so sind diejenigen Säuren, welche die Carboxylgruppe nur einmal besitzen, einbasisch, z. B. $CH_3.CO_2H$, diejenigen dagegen, welche die Carboxylgruppe zweimal enthalten, zweibasisch, z. B. $CO_2H.CH_2.CO_2H$, diejenigen, welche drei Carboxylgruppen enthalten, dreibasisch u. s. f.

Aber ihr Carboxylwasserstoff kann nicht nur durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch Alkyle, es entstehen alsdann die zusammengesetzten Aether oder Ester mit den gleichen Klasseneigenschaften, wie die Ester, welche wir bereits kennen gelernt haben.

Die Säuren können ferner, indem man sie mit Phosphorpentachlorid erwärmt, ihr OH durch Cl ersetzen und bilden so die **Säurechloride**; (z. B. $CH_3.COCl$ Acetylchlorid)

$$CH_3\ COOH + PCl_5 = CH_3COCl + HCl + POCl_3.$$

Sie können 2) unter Abspaltung von Wasser in ihre Oxyde, welche **Anhydride** genannt werden, übergehen, wenn man z. B. ihre Chloride mit einem Salz zusammenbringt, z. B.

$CH_3COCl + CH_3.COONa = NaCl + (CH_3CO)_2O$ (Essigsäureanhydrid),

$CH_3.COCl + C_2H_5.COONa = NaCl + \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_2H_5CO \end{matrix}\right\} O$ (Essig-propionsäureanhydrid).

Es giebt also ebenso „gemischte" Anhydride, wie es gemischte Aether giebt.

Die Salze aller organischen Säuren zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von kohlensaurem Salz. Hierbei entstehen je nach der Natur der Säure verschiedenartige Produkte. So haben wir oben S. 50 erfahren, dass man Aldehyde und Ketone mit Hülfe dieser Reaktion bereitet.

Einbasische Säuren.

Die einbasischen Säuren, welche sich von den gesättigten Alkoholen ableiten, sind in den niederen Kohlenstoffreihen unzersetzt siedende Flüssigkeiten; in den höheren Kohlenstoffreihen feste, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether lösliche Verbindungen, welche auf Papier und Leinewand einen Fettfleck erzeugen, nur in stark luftverdünntem Raume ohne Zersetzung destilliert werden können, und da sie meist aus den Fetten bereitet werden, **Fettsäuren** heissen. Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Gruppe $^{-}COOH$ durch Wasserabspaltung aus $^{-}C(OH)_3$ entstanden ist. Daher kommt es, dass die Säuren in der Kälte mit H_2O sich vereinigen, welches immer, wenn auch zuweilen nur schwer, durch Erwärmen zu entfernen ist. Aber wenn auch die Verbindungen, welche die Gruppe $^{-}C(OH)_3$ enthalten, nicht beständig sind, so sind doch die Ester dieser Verbindungen, z. B. $CH(OC_2H_5)_3$ beständig und heissen **Orthosäureester.** $CH(OC_2H_5)_3$ heisst Orthoameisensäureester.

Ameisensäure, Methansäure, $CHO(OH)$ oder CH_2O_2 *(Acidum formicicum)*, kommt in den Ameisen, in manchen Fichtennadeln, in den Brennesseln etc. vor, und ist ein Produkt der Zersetzung von Zucker, Stärkemehl, Gummi etc. Im tierischen Organismus ist sie im Schweiss, im Blute und im Harn in sehr geringer Menge enthalten. Sie entsteht

durch Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Jodoform mittels Kaliumhydroxyds, ferner aus Cyanwasserstoffsäure durch Einwirkung starker Säuren und wird aus Kohlenoxyd und Kaliumhydroxyd ($CO + KOH = HCO_2K$) oder durch Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin dargestellt. Die Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, zerfällt hierbei in Kohlensäure und Ameisensäure, $C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2$.

Sie ist eine farblose, stechend riechende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, die auf der Haut Blasen erzeugt, 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 oxydieren, entzieht sie leicht reduzierbaren Stoffen den Sauerstoff, wirkt also reduzierend: $CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O$. So reduziert sie z. B. Silber- und Quecksilbersalzlösungen. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt: $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Ihr Kalium- oder Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Natriumhydrat sehr reinen Wasserstoff $HCO_2Na + NaOH = Na_2CO_3 + HH$. Ihr Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit den Calciumsalzen anderer Säuren die Aldehyde.

Mit Wasser bildet sie ein bei ca. 106° unter Zersetzung siedendes Hydrat, $CH_2O_2 + H_2O = CH(OH)_3$, Orthoameisensäure.

Der Ameisenspiritus, *Spiritus formicarum*, ist eine Auflösung von vier Teilen Ameisensäure in 96 Teilen verdünnten Spiritus.

Als Salze der Ameisensäure erwähnen wir das Natriumsalz, HCO_2Na oder $CHNaO_2$, das Ammoniumsalz, $HCO_2(NH_4)$ oder $CH(NH_4)O_2$, welches bei raschem Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure (s. später) und Wasser zerfällt, $CH(NH_4)O_2 = CHN + 2\,H_2O$, und namentlich das in schönen Nadeln krystallisierende und ziemlich schwer lösliche Bleisalz $(HCO_2)_2Pb$, welches zur Erkennung der Ameisensäure dient.

Die **Ester** der Ameisensäure, durch Erhitzen von ameisensaurem Natrium mit Halogenalkylen oder mit alkylschwefelsaurem Kalium darstellbar, sind angenehm riechende Flüssigkeiten, die langsam schon durch Wasser, schnell durch Alkalien in Ameisensäure und Alkohol zerlegt werden.

Ameisensäure-Methylester, $HCO.OCH_3$, Siedepunkt 33°,
Ameisensäure-Aethylester, $HCO.OC_2H_5$, Siedepunkt 55°,
Ameisensäure-Propylester, $HCO.OC_3H_7$, Siedepunkt 81°,
Ameisensäure-Allylester, $HCO.OC_3H_5$, Siedepunkt 82°.

Im allgemeinen entstehen die Ester der organischen Säuren sehr leicht

1) durch Einwirkung der Alkylhalogene auf die Salze der Säuren:

$$C_2H_5Cl + CHOONa = NaCl + CHOOC_2H_5,$$

2) durch Einwirkung der Alkohole auf die Säurechloride:

$$C_2H_5OH + CH_3.COCl = HCl + CH_3.COOC_2H_5,$$

3) durch Einwirkung der Alkylschwefelsäuren auf die Salze der Säuren:

$$C_2H_5.HSO_4 + CH_3.COONa = NaHSO_4 + CH_3.COOC_2H_5.$$

Meist braucht man die Alkylschwefelsäure (oder deren Salze) nicht vorher rein darzustellen, sondern es genügt, den Alkohol mit Schwefelsäure und dem Salze der betreffenden Säure zu vermischen und das Gemisch der Destillation zu unterwerfen.

4) durch Erwärmen eines Gemenges von Alkohol und Säure, in welches man etwas Salzsäuregas eingeleitet hat oder zu welchem man etwas Schwefelsäure hinzugefügt hat, um die Bildung von H_2O, welches bei der Reaktion entsteht, zu befördern:

$$CH_3.COOH + C_2H_5OH = CH_3.COOC_2H_5 + H_2O.$$

Andererseits werden die Ester durch Kochen mit Wasser oder mit Basen leicht verseift.

Die Leichtigkeit, mit welcher aus einem Alkylhalogen und einem Salze einer organischen Säure der Ester sich bildet, und die Leichtigkeit, mit welcher dieser 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 digeriert das Chlorid etc. mit Natriumacetat oder Silberacetat und erhält den Essigester, welcher mit Kalilauge gekocht, den Alkohol liefert. Z. B.

$$C_2H_5Cl + CH_3CO.OH = CH_3CO.OC_2H_5 + HCl,$$
$$CH_3.COOC_2H_5 + KHO = CH_3.COOK + C_2H_5OH.$$

Ammoniak zersetzt die Ester zu Säureamiden und Alkohol:

$$CHO.OC_2H_5 + NH_3 = CHO.NH_2 + C_2H_5OH.$$

Hydrazin zersetzt sie zu Hydraziden, Hydroxylamin zu Hydroxamsäuren, bei denen das NH_2 der Säureamide durch $NHNH_2$ oder durch $NH(OH)$ ausgetauscht ist.

Die Ester der organischen Säuren sind meist in Wasser unlösliche, neutrale, angenehm riechende Flüssigkeiten, die wegen ihres fruchtähnlichen Geruches als „Fruchtessenzen“ Verwendung finden. Durch Vermischen verschiedener Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche nachahmen.

Orthoameisensäureester. Erwärmt man Chloroform mit einem Natriumalkoholat oder Formimidoäther mit einem Alkohol, so erhält man die Orthoameisensäureester; in letzterem Falle kann man auch gemischte Orthoameisensäureester erhalten, z. B. $CHCl_3 + 3C_2H_5OK = 3KCl + CH(OC_2H_5)_3$; $CH(NH).OC_2H_5.HCl + 2CH_3OH = CH(OC_2H_5).(OCH_3)_2 + NH_4Cl$. Durch Alkalien werden sie zu ameisensauren Salzen verseift.

Orthoameisensäure-Methylester, $CH(OCH_3)_3$, siedet bei 102°.
Orthoameisensäure-Aethylester, $CH(OC_2H_5)_3$, siedet bei 146°.

Essigsäure, *Acidum aceticum*, $C_2H_4O_2$ oder $CH_3.COOH$. 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., entsteht durch Oxydation des Alkohols und des Aldehyds, durch Destillation des Holzes, ferner durch Behandlung des Cyanmethyls (Acetonitril) mit Kalilauge: $CH_3.CN + KHO + H_2O = CH_3.COOK + NH_3$.

Im Grossen wird sie dargestellt:

1) Aus Alkohol durch Gärung. Man lässt 8—10prozentigen Weingeist über mit Essig angefeuchtete Buchenholzspäne, welche in grossen Fässern eingepresst sich befinden, und an denen ein eigentümlicher, durch Aussaat dahin verpflanzter Pilz (Essigpilz, *Mycoderma aceti*) vegetiert, langsam tropfen und durch die Späne rieseln, wobei er der oxydierenden Wirkung der Luft einen grossen Raum darbietet. Die Fässer haben nahe am untern und am obern Boden, welcher siebartig durchbohrt ist, je eine Reihe von Löchern, um der atmosphärischen Luft den Durchzug 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 passieren.

2) Aus Holz durch trockene Destillation, Holzessig, *Acetum pyrolignosum*. Holz wird in Cylindern zur Rotglut erhitzt. Es entstehen gasförmige (Leuchtgas, Holzgas), wässerige und teerige Produkte. Die wässerigen Produkte enthalten neben anderen Bestandteilen Essigsäure, Methylalkohol, Allylalkohol, Aceton; sie werden mit Kalk gesättigt, zur Trockene destilliert, der Destillationsrückstand (essigsaurer Kalk) wird mit Schwefelsäure zersetzt und die frei gewordene Essigsäure abdestilliert.

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

Die wasserfreie 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 specifische Gewicht 1,0553 besitzt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, stark sauer reagiert und Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Sie ist einbasisch und bildet Salze und Ester.

Mit Wasser verbindet sich die Essigsäure zu Orthoessigsäure, $CH_3.C(OH)_3$, welche das specifische Gewicht 1,0754 besitzt.

Kaliumacetat, $C_2H_3O_2K$, durch Auflösen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in Essigsäure erhalten, ist ein weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver. Seine Lösung in konzentrierter Essigsäure scheidet beim Verdunsten ein saures Salz, $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$, in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei 148° schmelzen und bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zerfallen.

Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na + 3\,H_2O$, durch Auflösen von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat in Essigsäure bis zur Neutralisation erhalten, krystallisiert in an der Luft verwitternden Prismen, die bei 77° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch wieder fest werden. Das wasserfreie Natriumacetat schmilzt bei 319°.

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

Bleiacetat, Bleizucker, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3\,H_2O$, durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten, ist in $1^1/_2$ Teilen 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 Teil seines Krystallwassers als auch etwas Essigsäure verliert, weshalb es ein wenig nach Essigsäure riecht. Es ist ein starkes Gift. In Bleiacetatlösung lösen sich noch zwei Moleküle Bleioxyd auf, und man erhält eine Verbindung: $(C_2H_3O_2)_2Pb + 2\,PbO$, Bleiessig, *Plumbum subaceticum* genannt, ebenfalls in Wasser löslich.

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

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

Essigsäure-Aethylester, Essigäther, *Aether aceticus:* $C_4H_8O_2$ oder $CH_3.CO.OC_2H_5$, durch Destillation von mit

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

Metallisches Natrium wirkt auf den Essigäther in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung substituierend ein. Neben Natriumalkoholat entsteht die Natriumverbindung des Acetessigäthers (s. später).

Essigsäure-Methylester. $C_2H_3O.OCH_3$, kommt im rohen Holzgeist vor und ist eine bei 55° siedende Flüssigkeit.

Essigsäure-Propylester, $C_2H_3O.OC_3H_7$, siedet bei 101°.
Essigsäure-Isopropylester, $C_2H_3O.OCH(CH_3)_2$, siedet bei 91°.
Essigsäure-Butylester, $C_2H_3O.OC_4H_9$, siedet bei 124°.
Essigsäure-Isobutylester, $C_2H_3O.OC_4H_9$, siedet bei 116°.
Essigsäure Norm. Amylester, $C_2H_3O.OC_5H_{11}$, siedet bei 148°.
Essigsäure-Isoamylester, $C_2H_3O.OC_5H_{11}$, siedet bei 140°.

In verdünnter alkoholischer Lösung besitzt er den Geruch nach Birnen und wird deshalb als Birnöl verwendet.

In der Natur kommen vor Essigsäure-Hexylester und Essigsäure-Octylester (Herakleumöl).

Orthoessigester, $CH_3.C(OC_2H_5)_3$, aus $CH_3.CCl_3$ und Natriumalkoholat dargestellt, siedet bei 132°.

Acetylchlorid, $CH_3.COCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Essigsäure oder ein Salz derselben:

$$CH_3.COOH + PCl_5 = CH_3.COCl + POCl_3 + HCl,$$

und ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 55° siedende, stechend riechende und an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit.

Die **Säurechloride** sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche sehr leicht ihr Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschen. Sie werden alle schon in der Kälte: 1) durch Wasser zersetzt, indem die Säure regeneriert wird,

$$CH_3COCl + HHO = CH_3COOH + HCl.$$

Schon die Feuchtigkeit der Luft zersetzt sie allmählich. 2) Durch Alkohole werden sie in die Ester übergeführt:

$$CH_3.COCl + CH_3OH = CH_3.CO.OCH_3 + HCl;$$

3) Ammoniak erzeugt sofort aus ihnen das Säureamid:

$$CH_3.COCl + 2NH_3 = CH_3.CONH_2 + NH_4Cl;$$

4) mit den Salzen der organischen Säuren liefern sie die Anhydride:

$$CH_3.COCl + CH_3.COONa = CH_3.CO.O.CO.CH_3 + NaCl.$$

In gleicher Weise wie das Acetylchlorid können das Acetylbromid (bei 81° siedende Flüssigkeit) und das Acetyljodid, $CH_3.COJ$, (bei 108° siedende Flüssigkeit) dargestellt werden.

Wird Acetylchlorid mit Natriumacetat zusammen destilliert, so bildet sich Chlornatrium und das Anhydrid der Essigsäure, $(C_2H_3O)_2O$. In grossem Massstabe stellt man das Anhydrid entweder durch Einwirkung von Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, auf essigsaures Natrium dar, oder auch indem man gleichzeitig Schwefligsäureanhydrid und Chlor (wodurch sich SO_2Cl_2 bildet) über Natriumacetat leitet:

$$4C_2H_3O_2Na + SO_2Cl_2 = Na_2SO_4 + 2NaCl + 2(C_2H_3O)_2O.$$

Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix} > O$, farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 138° siedet und durch Wasser, in dem sie anfangs untersinkt, allmählich zu Essigsäure zersetzt wird.

Die **Säureanhydride** der höheren Kohlenstoffreihen können auch durch Erhitzen der Säuren mit Acetylchlorid dargestellt werden.

Sie sind neutrale, hochsiedende Flüssigkeiten oder feste Körper, welche durch Wasser zu den Säuren zersetzt werden, mit Alkoholen die Ester, mit Ammoniak die Säureamide neben Ammoniaksalz liefern.

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

1) **Monochloressigsäure**, $CH_2Cl.COOH$, eine krystallinische, bei 62° schmelzende, zerfliessende Masse, die bei 187° siedet und ihr Chlor gegen andere einwertige Atomgruppen leicht auszutauschen imstande ist. Durch Kochen mit Wasser geht sie in Glycolsäure, $CH_2OH.CO_2H$, über.

2) **Dichloressigsäure**, $CHCl_2.COOH$, eine leicht schmelzbare, krystallinische, bei 191° siedende Masse. Ihr Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat und ist eine bei 156° siedende Flüssigkeit.

3) **Trichloressigsäure,** $CCl_3.COOH$, (auch durch Oxydation des Chlorals zu erhalten). Eine krystallinische, zerfliessliche, bei 52° schmelzende Masse, die bei 195° siedet. Durch Kalilauge wird sie in Chloroform und Kaliumcarbonat zersetzt: $CCl_3.COOH + 2\,KHO = CCl_3H + K_2CO_3 + H_2O$.

In analoger Weise sind Mono-, Di- und Tribromessigsäure, Mono- und Dijodessigsäure erhalten worden. Aus Chloressigsäure und Cyankalium ist die Cyanessigsäure, $CH_2(CN).CO_2H$, (Schp. 65°) dargestellt worden. Schwefelsäureanhydrid verwandelt die Essigsäure in Sulfonessigsäure, $CH_2(SO_3H).COOH$, eine krystallisierende, leicht lösliche, zweibasische Säure.

Die homologen Säuren der Essigsäure sind hier zunächst der Uebersicht halber in einer Tabelle vereinigt:

Propionsäure, $C_3H_6O_2$,	Siedepunkt 141°,
Buttersäuren, $C_4H_8O_2$:	
1) Normalbuttersäure	Siedepunkt 163°,
2) Isobuttersäure	Siedepunkt 154°.
Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$:	
1) Normalvaleriansäure	Siedepunkt 185°,
2) Isovaleriansäure	Siedepunkt 175°,
3) Methyläthylessigsäure	Siedepunkt 177°,
4) Trimethylessigsäure	Siedepunkt 164°.
Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$:	
1) Normalcapronsäure	Siedepunkt 205°,
2) Isobutylessigsäure	Siedepunkt 200°,
3) Sek. Butylessigsäure	Siedepunkt 197°,
4) Diäthylessigsäure	Siedepunkt 190°,
5) Methylpropylessigsäure	Siedepunkt 193°,
6) Methylisopropylessigsäure	Siedepunkt 191°,
7) Dimethyläthylessigsäure	Siedepunkt 187°.

Propionsäure, $C_3H_6O_2$ oder $CH_3.CH_2.COOH$, kann durch Oxydation des normalen Propylalkohols erhalten werden, entsteht auch durch Kochen von Cyanäthyl C_2H_5CN mit Kaliumhydroxyd und ist eine bei 140° destillierende Flüssigkeit von scharfem, dem 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.

Bei der grossen Zahl von isomeren gechlorten bezw. gebromten Propionsäuren hat man diejenigen, welche das Chlor oder Brom an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom besitzen, als α-Verbindungen, diejenigen, welche die substituierenden Elemente an dem ersten Kohlenstoffatom enthalten, als β-Verbindungen bezeichnet; z. B. $CH_3.CHCl.CO_2H$ α-Chlorpropionsäure, $CH_2Br.CH_2.CO_2H$ β-Brompropionsäure; $CH_3.CBr_2.CO_2H$ αα-Dibrompropionsäure; $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ αβ-Dibrompropionsäure etc.

Buttersäure, $C_4H_8O_2$ oder $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$, kommt neben anderen Säuren als Glycerinester (Butyrin) in der Butter vor, ferner im Schweiss, in der Flüssigkeit der Muskeln und im Johannisbrot. Sie entsteht durch Oxydation des normalen Butylalkohols, ferner bei der Fäulnisgärung sehr vieler Verbindungen: des Zuckers, der Stärke, der Milchsäure, der Eiweissstoffe etc. und findet sich daher im Sauerkraut, in den sauren Gurken u. s. w. Sie ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend und bei 163,5° siedend. Wenn sie eine Spur Ammoniak enthält, wird ihr Geruch widerlich schweissartig. Sie ist mit Wasser mischbar, wird aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser abgeschieden. Ihre Salze krystallisieren.

Mit essigsauren Salzen bildet sie Doppelverbindungen, in denen 1 Molekül buttersaures Salz mit 1 Molekül essigsauren Salzes vereinigt ist.

Buttersäure-Aethylester, $C_4H_7O_2.C_2H_5$ (Siedep. 121°) und Isoamylester, $C_4H_7O_2.C_5H_{11}$ (Siedepunkt 178°), werden im Grossen dargestellt (zur Bereitung von Rum- und Birnessenz).

Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$ oder $(CH_3)_2.CH.CO_2H$, entsteht durch Oxydation des Isobutylalkohols und durch Kochen des Isopropylcyanids mit Kalilauge, ist in ihren Eigenschaften 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 krystallisiert, isobuttersaures Blei erstarrt zu einer harzähnlichen amorphen Masse.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$. 1) **Normale Valeriansäure,** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, besitzt einen der Buttersäure ähnlichen Geruch, ist in Wasser etwas löslich und siedet bei 185°.

2) **Isovaleriansäure** oder **Baldriansäure,** *Acidum valerianicum,* $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$, kommt in der Baldrian-

wurzel und neben Buttersäure im faulenden Käse vor und wird entweder aus der Baldrianwurzel oder durch Oxydation des Gärungsamylalkohols dargestellt. Sie ist eine eigentümlich nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und siedet bei 175°. Die nicht entwässerte Säure enthält 1 Molekül H_2O, d. h. ist Orthosäure, $C_4H_9.C(OH)_3$, und siedet bei ca. 165°. Sie bildet krystallisierende Salze.

3) **Methyläthylessigsäure,** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH.CO_2H$, entsteht bei der Oxydation des nach links drehenden Amylalkohols, siedet bei 177° und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts. Sie ist sowohl in der in der Baldrianwurzel vorkommenden als auch in der durch Oxydation des Isoamylalkohols dargestellten Valeriansäure enthalten.

4) **Trimethylessigsäure,** $(CH_3)_3.C.CO_2H$, durch Digestion von tertiärem Butyljodid mit Cyankalium und Zerlegung des entstehenden Cyanids mit Kalilauge erhalten, ist eine feste, bei 34° schmelzende, bei 164° siedende Masse.

Capronsäuren, $C_6H_{12}O_2$. **Normale Capronsäure,** $C_6H_{12}O_2$, welche in der Butter und in anderen Fetten vorkommt und bei der Buttersäuregärung neben dieser entsteht, siedet bei 205° und ist in Wasser schwer löslich.

Von den Säuren, welche mehr als sechs Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, mögen hier nur die Normalsäuren Erwähnung finden. Dieselben kommen zum grössern Teil als Neutralester in den Fetten vor.

Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$, entsteht bei der Oxydation des Ricinusöls, ist fast unlöslich in Wasser und siedet bei 223°.

Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, kommt neben Capronsäure vor, krystallisiert unter 15°, siedet bei 234° und ist in Wasser fast unlöslich.

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, kommt im Geranienöl vor, schmilzt bei 12°, siedet bei 254° und ist fast unlöslich in Wasser.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, kommt neben Capronsäure und Caprylsäure vor, bildet eine bei 30° schmelzende, bei 270° siedende, schweissähnlich riechende krystallinische Masse.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, aus dem Fette verschiedener Lorbeerarten, schmilzt bei 44°.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$ aus der Muskatbutter, schmilzt bei 54°.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, kommt als Ester des Cetylalkohols, $C_{16}H_{33}OH$, im Walrat und neben Stearinsäure und Oelsäure als Glycerinester in fast allen Fetten vor. Die tierischen Fette bestehen fast sämtlich aus den Glycerinestern dieser drei Säuren. Sie bildet bei 62° schmelzende Krystalle.

Palmitinsäure-Cetylester, $C_{16}H_{31}O_2 . C_{16}H_{33}$, ist der in den Schädelhöhlen der Wale, namentlich des *Physeter makrocephalus* vorkommende **Walrat**, der aus Alkohol in wachsglänzenden, bei 49° schmelzenden Blättern krystallisiert.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, bildet als Glycerinester den Hauptbestandteil der Talgarten. Sie schmilzt bei 69°. Das zur Herstellung von Kerzen verwendete „Stearin" des Handels ist unreine Stearinsäure.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, als Glycerinester im Erdnussöl enthalten, schmilzt bei 75°.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, im Bienenwachs enthalten, schmilzt bei 78°.

Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, schmilzt bei 99°.

Zur Darstellung der Säuren $C_nH_{2n}O_2$, von denen hier nur die wichtigsten erwähnt worden sind, giebt es mehrere allgemeine Methoden, von denen wir einige bereits kennen gelernt haben.

1) Durch Oxydation der primären Alkohole oder der Aldehyde erhält man die Säure derselben Kohlenstoffreihe:

$$C_nH_m . CH_2OH \text{ liefert } C_nH_m . COOH.$$

2) Durch Ueberführen irgend welcher Alkohole mittels der Halogenverbindungen in die Cyanide (s. später) und Zersetzen dieser durch Säuren oder Alkalien erhält man eine Säure der nächst höhern Kohlenstoffreihe, z. B. erhält man aus $C_4H_9Cl = (CH_3)_3CCl$ die Säure $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_3 . CCO_2H$:

$$(CH_3)_3 . CCl + KCN = KCl + (CH_3)_3 . C . CN,$$
$$(CH_3)_3 . C . CN + 2H_2O = NH_3 + (CH_3)_3 . C . CO_2H.$$

3) Durch Erhitzen der Natriumalkoholate mit Kohlenoxyd auf 160—200° erhält man ebenfalls Säuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe:

$$C_2H_5 . ONa + CO = C_2H_5 . COONa.$$

4) Durch Oxydation der Ketone erhält man Säuren niederer Kohlenstoffreihen, z. B.

$$C_4H_9 . CO . C_2H_5 + 3O = C_4H_8O_2 + C_2H_5CO_2H.$$

Hierbei ist zu bemerken, dass das „Carbonyl", CO, gewöhnlich in Verbindung mit dem kohlenstoffärmeren Radikal verbleibt und sich nur mit OH verbindet.

5) Die wichtigste Methode zur Darstellung dieser Säuren ist diejenige aus dem Acetessigester oder Malonsäureester (beide Verbindungen werden erst später beschrieben werden).

Durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther entsteht die Natriumverbindung des Acetessigesters $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$. Mit irgend einem Alkylchlorid erwärmt, liefert dieselbe die betreffende Alkylverbindung, z. B. $CH_3.CO.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. Wird diese mit Kalilauge zusammengebracht, so zersetzt sie sich in Essigsäure, Alkohol und die betreffende Alkylessigsäure, in unserm Falle Propylessigsäure oder Normalvaleriansäure:

$$CH_3.CO.CH(C_3H_7).CO_2C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + C_3H_7.CH_2.CO_2K + C_2H_6O.$$

Es lässt sich aber jeder alkylierte Acetessigester durch Zusatz von Natriumalkoholat und Alkylchlorid in eine Dialkylverbindung überführen, z. B. unser im Beispiel erwähnter Propylacetessigester durch Aethylchlorid in Aethylpropylacetessigester, $CH_3.CO.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}(C_3H_7).CO_2C_2H_5$, welcher durch Kalilauge in Essigsäure, Alkohol und Aethylpropylessigsäure, $\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}>CH.CO_2H = C_7H_{14}O_2$, zerlegt wird.

In gleicher Weise entsteht aus Malonsäureester, $CH_2<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, und Natriumalkoholat eine Natriumverbindung, welche mit Alkylchloriden in gleicher Weise sich umsetzt wie Natriumacetessigester und auch weiter sich ebenso verhält, d. h. es können die beiden H des CH_2 im Malonsäureester ebenso mittels der Natriumverbindungen durch Alkyle ausgetauscht werden. So erhält man alkylierte Malonsäureester, welche bei der Verseifung Dicarbonsäuren (alkylierte Malonsäuren) liefern. Beim Erhitzen zersetzen sich die letzteren in Kohlensäure und alkylierte Essigsäuren.

Nach diesen beiden Methoden hat man die verschiedenartigsten Säuren dargestellt.

Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel sind die freien Fettsäuren sehr widerstandsfähig. Dagegen werden die Säurechloride und die Säureanhydride durch reduzierende Mittel in die Aldehyde und schliesslich in die Alkohole übergeführt.

Im Anschluss an die Besprechung der Fettsäuren seien einige wichtigere Derivate der bereits in der anorg. Chemie abgehandelten Kohlensäure (S. 170) hier mitgeteilt. Wie dort auseinandergesetzt ist, ist die freie Kohlensäure das Anhydrid der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Säure H_2CO_3 oder $CO(OH)_2$, welche eine schwache zweibasische

Säure ist und zwei Reihen von Salzen bildet, saure und neutrale Carbonate. Allein die Säure $(CO(OH)_2$ ist ihrerseits bereits eine anhydrische Säure, die eigentliche Kohlensäure würde als letztes Oxydationsprodukt des Grubengases die Zusammensetzung $C(OH)_4$ oder H_4CO_4 haben müssen. Von einer derartigen Säure sind zwar keine Salze, wohl aber Ester bekannt, daher hat man diese Säure **Orthokohlensäure** genannt.

Die Ester der Orthokohlensäure entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, oder besser auf Chlorpikrin, CCl_3NO_2, z. B. $4CH_3ONa + CCl_3NO_2 = C(OCH_3)_4 + 3NaCl + NaNO_2$. Diese Ester sind ätherisch riechende Flüssigkeiten.

Die Ester der gewöhnlichen Kohlensäure werden erhalten entweder durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercarbonat oder von Alkoholen auf Kohlenoxychlorid, $COCl_2$. Sie sind in Wasser leicht lösliche und durch Wasser allmählich sich zersetzende ätherisch riechende Flüssigkeiten.

Dimethylcarbonat, $CO(OCH_3)_2$, siedet bei 91°,
Methyläthylcarbonat, $CO(OCH_3).OC_2H_5$, siedet bei 109°,
Diäthylcarbonat, $CO(OC_2H_5)_2$, siedet bei 126°.

Kohlenoxychlorid, Chlorkohlenoxyd, Phosgen, $COCl_2$, entsteht durch Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd im Sonnenlichte oder bei Gegenwart von Kohle, und ist ein farbloses, unangenehm riechendes, an der Luft rauchendes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer bei $+8°$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasser zerlegt es sich sofort zu Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure: $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$.

Als Säurechlorid tauscht das Phosgen sehr leicht sein Chlor aus. So liefert es mit Alkoholen zunächst die Chlorkohlensäureester, indem ein Cl ersetzt wird, z. B.: $COCl_2 + C_2H_5OH = HCl + COCl.OC_2H_5$, beim Erwärmen dagegen die entsprechenden Kohlensäureester: $COCl(OC_2H_5) + C_2H_5OH = HCl + CO(OC_2H_5)_2$. Mit Ammoniak liefert es sofort das Kohlensäureamid, $CO(NH_2)_2$, Harnstoff, mit Salmiak das sog. Harnstoffchlorid, $COClNH_2$, u. s. w.

Die Chlorkohlensäureester erhält man durch Einleiten von Phosgen in einen Alkohol. Sie sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche ihr Chlor leicht gegen andere Radikale austauschen.

Chlorkohlensäuremethylester, $COCl.OCH_3$, siedet bei 71°,
Chlorkohlensäureäthylester, $COCl.OC_2H_5$, siedet bei 91°,
Chlorkohlensäurepropylester, $COCl.OC_3H_7$, siedet bei 115°.

Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Nach ihrem Hauptvertreter bezeichnet man diese Säuren mit dem gemeinschaftlichen Namen Oelsäuren.

Ihre Darstellung gelingt ausser nach den für die gesättigten Fettsäuren eben erwähnten Methoden auch aus den einfach gechlorten Fettsäuren durch Abspaltung von Salzsäure oder hydroxylierten Fettsäuren durch Abspaltung von Wasser, z. B.

$$CH_2Cl.CH_2.CO_2H - HCl = CH_2{=}CH.CO_2H \text{ (Acrylsäure)},$$
$$CH_2OH.CH_2.CO_2H - H_2O = CH_2{:}CH.CO_2H.$$

Sie unterscheiden sich von den bisher beschriebenen Fettsäuren dadurch, dass sie als ungesättigte Verbindungen sich 1) mit Chlor, Brom, Jod zu dihalogenisierten gesättigten Fettsäuren vereinigen, z. B. Acrylsäure, $CH_2{=}CH.CO_2H$, vereinigt sich mit Chlor zu Dichlorpropionsäure, $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$, ebenso vereinigen sie sich mit Brom- und Jodwasserstoffsäure.

2) Beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge vermögen sie die Elemente des Wassers aufzunehmen und sich in Oxysäuren zu verwandeln, so liefert Acrylsäure $CH_2{=}CH.CO_2H$ die α-Oxypropionsäure oder Milchsäure $CH_3.CHOH.CO_2H$,

$$CH_2{=}CH.CO_2H + HOH = CH_3.CHOH.CO_2H;$$

beim Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd hingegen werden sie zu zwei Säuren gespalten, z. B.

$$CH_2{=}CH.CO_2H + 2H_2O = CH_3.CO_2H + CH_2O_2 + H_2.$$

Da die beiden doppelt aneinander gebundenen Kohlenstoffatome am leichtesten sich voneinander trennen, so findet die Spaltung des Moleküls an derjenigen Stelle statt, wo eine Doppelbindung sich befindet. Gleichwohl ist aus der Natur der beiden beim Schmelzen mit Alkali entstehenden Säuren kein Rückschluss auf die Lage der Doppelbindung zu ziehen, weil bei dieser Reaktion meist eine Verschiebung derselben nach dem Carboxyl hin stattfindet, indem sich zunächst ein Molekül Wasser anlagert, dadurch die doppelte Bindung zur einfachen gelöst wird, darauf Abspaltung von Wasser eintritt u. s. f., bis die Doppelbindung an dem dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoff sich befindet und nun erst Spaltung erfolgt, wie folgende Gleichungen zeigen:

1) $CH_3.CH{=}CH.CH_2.CO_2H + HOH = CH_3.CH_2.CHOH.CH_2.CO_2H$,
2) $CH_3.CH_2.CHOH.CH_2.CO_2H - HOH = CH_3.CH_2.CH{=}CH.CO_2H$,
3) $CH_3.CH_2.CH{=}CH.CO_2H + 2H_2O = CH_3.CH_2.CO_2H + CH_3.CO_2H + H_2$.

3) Bei vorsichtiger Oxydation addieren sie zunächst 2 OH und verwandeln sich in Dioxysäuren, z. B. $CH_3.CH{=}CH.CO_2H + H_2O + O = CH_3.CHOH.CHOH.CO_2H$; bei weiterer Oxydation werden sie in zwei Säuren gespalten, indem die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome voneinander getrennt werden. Der Prozess verläuft in zwei Phasen, z. B.

1) $CH_3.CH{=}CH.CO_2H + H_2O + O = CH_3.CHOH.CHOH.CO_2H$,
2) $CH_3.CHOH.CHOH.CO_2H + 3O = CH_3.CO_2H + CO_2H.CO_2H + H_2O$.

Bei den ungesättigten Säuren findet sich eine neue Art von Isomerie. So kennt man z. B. zwei Crotonsäuren $CH_3.CH{=}CH.CO_2H$, welche also anscheinend identisch sein müssten. Aber es ist zu erwägen, dass unsere Formeln lediglich den Zusammenhang der verschiedenen Kohlenstoffatome wiedergeben, ohne Rücksicht auf die gegenseitige Lage der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente oder Radikale zueinander. Dazu kommt, dass unsere Formelbilder stets in einer Ebene die Lagerung der Atome in den Molekülen wiedergeben, während in Wirklichkeit die Atome nach den drei Dimensionen des Raumes verteilt sich befinden dürften. Man hat deshalb sich Vorstellungen über die Lage der Atome im Raume gebildet, um die eigentümlichen Isomerien bei Substanzen, in welchen Doppelbindungen vorhanden sind (auch bei anderen, welche wir später kennen lernen werden) zu erklären, und nennt derartige Isomerien im Gegensatz zu den Strukturisomerien **„sterische Isomerien“**.

Wir werden das Wesen dieser Isomerien bei Besprechung der Fumarsäure auseinandersetzen, hier sei nur erwähnt, dass man derartige sterische Isomerien durch folgende Formelbilder ausdrückt:

Crotonsäure, $\begin{array}{c} CH_3.C.H \\ \| \\ H.C.CO_2H \end{array}$, Isocrotonsäure $\begin{array}{c} CH_3.C.H \\ \| \\ CO_2H.C.H \end{array}$,
beide $CH_3.CH{=}CH.CO_2H$.

Acrylsäure, $CH_2{=}CH.COOH$ oder $C_3H_4O_2$, entsteht durch Oxydation des Acroleïns mit Silberoxyd und stellt eine stechend sauer riechende, bei etwa 140° siedende Flüssigkeit dar. Durch Oxydation zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure oder Kohlensäure, durch Reduktion mittels Natriumamalgams wird sie in Propionsäure übergeführt. Sie

vereinigt sich leicht mit Brom zu α-β-Dibrompropionsäure und mit Jodwasserstoffsäure zu Monojodpropionsäure etc.

Ihr Aethylester, $C_3H_3O_2.C_2H_5$, siedet bei 101°, α-Chloracrylsäure, $CH_2{=}CCl.CO_2H$, schmilzt bei 65°, β-Chloracrylsäure, $CHCl{=}CH.CO_2H$, bei 84°; α-Bromacrylsäure, $CH_2{=}CBr.CO_2H$, schmilzt bei 70°, β-Bromacrylsäure bei 116°.

Crotonsäuren, $C_3H_5.CO_2H$. Wie oben erwähnt, giebt es zwei Crotonsäuren der Konstitution $CH_3.CH{=}CH.CO_2H$, ferner die Methacrylsäure, $CH_2{=}C(CH_3).CO_2H$.

1) Crotonsäure, $CH_3.\overset{\|}{C}.H$ (H.C.CO_2H), entsteht durch Oxydation des Crotonaldehyds, durch Erhitzen der β-Chlor- oder β-Brombuttersäure mit Kalilauge, der β-Oxybuttersäure für sich, und durch Zersetzen des Allylcyanids, bildet bei 72° schmelzende Tafeln, siedet bei 180°, vereinigt sich mit Chlor und Brom zu Dichlor- und Dibrombuttersäure, mit Brom- und Jodwasserstoff zu β-Brom- und β-Jodbuttersäure, wird von Zink und Salzsäure zu Buttersäure reduziert, durch Kaliumpermanganat zu α-β-Dioxybuttersäure oxydiert. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird sie zu Essigsäure gespalten.

α-Chlorcrotonsäure schmilzt bei 99°, β-Chlorcrotonsäure bei 94°.

2) Isocrotonsäure, $CH_3.\overset{\|}{C}.H$ ($CO_2H.C.H$), aus Chlorisocrotonsäure darstellbar, ist eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation (bei 180°) teilweise in die feste Crotonsäure übergeht. In chemischer Beziehung verhält sie sich wie die vorhergehende Verbindung.

α-Chlorisocrotonsäure, $CH_3.CH{=}CCl.CO_2H$, durch Einwirkung von Natronlauge auf Dichlorbuttersäure darstellbar, schmilzt bei 66°; β-Chlorisocrotonsäure, $CH_3.CCl{=}CH.CO_2H$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester zu erhalten, schmilzt bei 59°.

3) Methacrylsäure, $CH_2{=}C(CH_3).CO_2H$, ist eine bei 16° schmelzende, bei 160° siedende, in Wasser leicht lösliche Substanz, welche durch Natriumamalgam zu Isobuttersäure reduziert, durch schmelzendes Kaliumhydroxyd zu Propionsäure und Ameisensäure zersetzt wird.

Von den Säuren $C_5H_8O_2$ sind hervorzuheben,
Angelikasäure, $CH_3.\overset{\|}{C}.H$ ($CH_3.C.CO_2H$), und **Tiglinsäure**, $CH_3.\overset{\|}{C}.H$ ($CO_2H.C.CH_3$), beide

$CH_3.CH{=}C(CH_3).CO_2H$ zusammengesetzt und in demselben Verhältnis zueinander stehend wie die Crotonsäure und Isocrotonsäure.

Die Angelikasäure kommt in der Baldrianwurzel neben Valeriansäure und als Amylester im Römisch-Kamillenöl vor, schmilzt bei 45° und siedet bei 185°, indem sie teilweise in Tiglinsäure übergeht.

Die Tiglinsäure kommt im Crotonöl vor, schmilzt bei 64° und siedet bei 198°.

Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$
$= CH_3.CH_2.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$, Siedepunkt 208°.

Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CO_2H$.

Teracrylsäure, $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH{=}CH.CH_2CO_2H$, beide aus Oxydationsprodukten des Terpentinöls gewonnen.

Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, durch Destillation der Ricinusölsäure im luftverdünnten Raume darstellbar, Schmelzpunkt 21°.

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2 = CH_3.(CH_2)_7.CH{=}CH(CH_2)_7.CO_2H$, kommt als Glycerinester in den meisten Fetten und fetten Oelen vor, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei 4° erstarrt, alsdann aber erst bei 14° schmilzt, ist nicht unzersetzt flüchtig, in frischem Zustande geruchlos, oxydiert sich aber beim Stehen an der Luft und nimmt ranzigen Geruch an. Sie verbindet sich mit Brom zu Dibromstearinsäure, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, wird durch Kaliumpermanganat zu Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, oxydiert, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, übergeführt. Durch Salpetrigsäureanhydrid wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, indem sie in die andere Modifikation, die bei 44° schmelzende **Elaïdinsäure**, übergeht.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2 = CH_3.(CH_2)_7.CH{=}CH.(CH_2)_{11}CO_2H$, kommt als Glycerinester im Rüböl vor, schmilzt bei 34° und geht durch salpetrige Säure in die stereoïsomere **Brassidinsäure**, welche bei 60° schmilzt, über.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$:1 mit zwei Aethylenbindungen:

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2 = CH_3.CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H$, entsteht aus dem im Saft unreifer Vogelbeeren *(Sorbus aucuparia)* vorkommenden Sorbinöl, schmilzt bei 134° und siedet bei 228°.

Leinölsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, kommt in den trocknenden Oelen vor und ist ein an der Luft schnell sich oxydierendes Oel.

2) Säuren mit einer Acetylenbindung.

Propargylsäure, Propiolsäure, Acetylencarbonsäure, $CH{\equiv}C.CO_2H$, siedet bei 144°, riecht nach Essigsäure und polymerisiert sich im Sonnenlichte zu Trimesinsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

Mit ammoniakalischer Silbernitrat- und Kupferchlorürlösung geben ihre Salze explosible Niederschläge. Ihr Aethylester siedet bei 119°.

Tetrolsäure, $CH_3.C{\equiv}C.CO_2H$, schmilzt bei 76°, siedet bei 203°. Beide Säuren entstehen durch Einwirkung von Kohlensäure auf Acetylen- oder Allylennatrium, die Tetrolsäure auch durch Einwirkung von Natronlauge auf β-Chlorcrotonsäure. Die höher zusammengesetzten Säuren entstehen durch Kochen der Bromadditionsprodukte der Oelsäuren mit alkoholischer Kalilauge; so die Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, (Schmelzpunkt 48°) aus Oelsäurebromid, die Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$, (Schmelzpunkt 57°) aus Erucasäurebromid.

Schwefelhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Den sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen entsprechen Verbindungen, in denen der Sauerstoff jener völlig oder zum Teil durch den gleichwertigen Schwefel ausgetauscht ist. So giebt es den Alkoholen, den Aethern, den Aldehyden, Ketonen und Säuren entsprechende Schwefelverbindungen, welche im wesentlichen die Eigenschaften jener noch besitzen, im allgemeinen aber weniger beständig sind.

I. Die den Alkoholen entsprechenden Schwefelverbindungen heissen **Sulfhydrate, Thioalkohole** oder **Mercaptane**, z. B. CH_3SH Methylsulfhydrat, C_2H_5SH Aethylmercaptan etc. Sie zeichnen sich dadurch vor den Alkoholen aus, dass in ihnen, wenn man sie mit Metalloxyden zusammenbringt, der Wasserstoff des SH leicht durch Metalle, namentlich durch Quecksilber ersetzt werden kann, daher auch ihr Name Mercaptane (von *Mercurium captans*).

Sie können durch Erwärmen der Alkylhalogene oder der alkylschwefelsauren Salze mit Kaliumsulfhydrat, KSH, dargestellt werden, z. B.

$$CH_3Br + KSH = CH_3SH + KBr,$$
$$C_2H_5SO_4K + KSH = C_2H_5SH + K_2SO_4.$$

Sie entstehen auch beim Erwärmen der Alkohole mit Phosphorpentasulfid, z. B. $5\,C_2H_5OH + P_2S_5 = 5\,C_2H_5SH + P_2O_5$. Sie sind sehr unangenehm nach Knoblauch riechende, in Wasser wenig oder gar nicht lösliche Flüssigkeiten und so leicht oxydierbar, dass schon der Sauerstoff der Luft sie äusserst schnell in Disulfide verwandelt, z. B. $2\,C_2H_5SH + O = H_2O + C_2H_5S.SC_2H_5$, wodurch ihre Reindarstellung sehr erschwert wird. Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfonsäuren oxydiert: $C_2H_5SH + 3\,O = C_2H_5.SO_3H$.

Sie vereinigen sich mit Aldehyden zu Mercaptalen und mit Ketonen zu Mercaptolen unter Abspaltung von Wasser (s. S. 51 und 57):

$$2\,C_2H_5SH + CH_3.CHO = H_2O + CH_3.CH(SC_2H_5)_2,$$
$$2\,C_2H_5SH + (CH_3)_2CO = H_2O + (CH_3)_2.C(SC_2H_5)_2.$$

In gleicher Weise wie es neben dem Kaliumsulfhydrat KSH, Kaliumsulfid K_2S, Kaliumbisulfid K_2S_2, Kaliumtrisulfid K_2S_3, etc. bis Kaliumpentasulfid K_2S_5, giebt, giebt es auch ausser den Mercaptanen Alkylsulfide und Alkylpolysulfide.

Die den Aethern entsprechenden Sulfide, z. B. $(C_2H_5)_2S$, entstehen analog den Sulfhydraten, wenn statt Kaliumsulfhydrat Kaliumsulfid K_2S angewendet wird. Sie sind indifferente Körper und werden durch Salpetersäure so oxydiert, dass zwei Sauerstoffatome an das Schwefelatom sich anlagern. Aus $(CH_3)_2S$ z. B. entsteht $(CH_3)_2SO_2$ „Methylsulfon".

Die Oxydation der Sulfhydrate und der Sulfide verstehen wir leicht, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass dieselben auch vom Schwefelwasserstoff hergeleitet werden können, indem ein oder beide H des Schwefelwasserstoffs durch organische Radikale ersetzt sind. Nun wird der Schwefelwasserstoff durch starke Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert, d. h. die beiden H werden in OH übergeführt und zwei O ausserdem an das S gebunden: $H.S.H$ geht über in $HO.SO_2.OH$. Wenn aber Wasserstoff des H_2S durch ein organisches Radikal ersetzt ist, so erleidet letzteres durch die Salpetersäure keine Veränderung, es bleibt intakt bei der sich vollziehenden Oxydation: $CH_3.S.H$ geht über in $CH_3.SO_2.OH$; $CH_3.S.CH_3$ geht über in $CH_3.SO_2.CH_3$.

Die Sulfide verbinden sich mit den Alkyljodiden zu eigentümlichen salzartigen Verbindungen, den Sulfinjodiden, z. B. $(CH_3)_2S + CH_3J = (CH_3)_3SJ$, aus denen durch Silberoxyd die stark basischen Sulfinhydroxyde, z. B. $(CH_3)_3S.OH$ entstehen.

Erwärmt man alkylschwefelsaures Kalium oder Alkylchlorid etc. mit einem Kaliumpolysulfid, so erhält man das entsprechende Alkylpolysulfid, z. B. $(CH_3)_2S_3$ Methyltrisulfid; $(CH_3)_2S_4$ Methyltetrasulfid; $(CH_3)_2S_5$ Methylpentasulfid. Sie sind gelbe, übelriechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten, die sich leicht oxydieren lassen.

Methylmercaptan, CH_3SH, siedet bei 6°, Methylsulfid, $(CH_3)_2S$ bei 37°.

Aethylmercaptan, C_2H_5SH, aus Aethylchlorid und Kaliumsulfhydrat dargestellt, ist eine höchst übelriechende,

bei 36° siedende Flüssigkeit, wenig löslich in Wasser, an der Luft sich schnell zu Aethylbisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$, oxydierend.

Mit Quecksilberoxyd liefert es das bei 86° schmelzende, in glänzenden Blättchen krystallisierende Quecksilberäthylmercaptid, $(C_2H_5S)_2Hg$, mit Quecksilberchlorid die Verbindung $C_2H_5S.HgCl$.

Mit Formaldehyd liefert es das **Methylenmercaptal**, $CH_2(SC_2H_5)_2$, mit Acetaldehyd das **Aethylidenmercaptal**, $CH_3.CH(SC_2H_5)_2$ u. s. w., d. h. Verbindungen, welche den Acetalen entsprechen. Ebenso liefert es mit Aceton das bei 190° siedende **Acetonmercaptol**, $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$, mit Methyläthylketon das $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C(SC_2H_5)_2$ u. s. w. Durch Kaliumpermanganat werden die Mercaptale und die Mercaptole zu Sulfonen oxydiert. Von Wichtigkeit ist das Acetondiäthylsulfon, $(CH_3)_2.C.(SO_2.C_2H_5)_2$, bei 130° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Substanz, welche unter dem Namen **Sulfonal** in den Arzneischatz eingeführt worden ist, ferner das bei 75° schmelzende **Trional**, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C.(SO_2.C_2H_5)_2$, und das bei 85° schmelzende **Tetronal**, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>C.(SO_2C_2H_5)_2$.

Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, siedet bei 91°, **Aethylbisulfid**, $(C_2H_5)_2S_2$, bei 151°. Von Wichtigkeit ist noch das

Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, der Hauptbestandteil des Knoblauchöls (von *Allium sativum*), ein bei 140° siedendes, widerlich riechendes Oel.

Wie erwähnt, verbinden sich die Sulfide mit Alkyljodiden zu den **Sulfinjodiden**, welche die Salze der Sulfinhydroxyde sind. So vereinigt sich das Methylsulfid mit Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid, $(CH_3)_3SJ$, mit Aethyljodid zu Dimethyläthylsulfinjodid $(CH_3)_2.C_2H_5.SJ$. Diese Jodide sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die aus ihnen dargestellten **Sulfinhydroxyde**, z. B. $(CH_3)_3SOH$, sind in Wasser leicht lösliche, krystallisierende Substanzen, welche stark basisch sind, Kohlensäure aus der Luft anziehen und mit allen Säuren Salze liefern.

II. Die **Thioaldehyde** und **Thioketone** werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Aldehyde oder Ketone dargestellt. Sie besitzen einen äusserst widerlichen Geruch, sind flüssig, polymerisieren sich aber namentlich bei Gegenwart von Salzsäure sehr leicht und verwandeln sich in feste geruchlose Verbindungen. Durch Kaliumpermanganat werden sie in Sulfone übergeführt.

Thioformaldehyd, CH_2S, nicht bekannt, **Trithioformaldehyd**, $(CH_2S)_3$, bei 216° schmelzende Nadeln, wird durch Kaliumpermanganat in Trimethylentrisulfon, $(CH_2SO_2)_3$, oxydiert.

Thioaldehyd, $CH_3.CHS$ oder C_2H_4S, in reinem Zustande nicht bekannt, ist ein leicht flüchtiges, widerlich riechendes Oel. Leitet man durch Aldehyd Schwefelwasserstoff, so bildet sich ein Oel, das durch Säuren zersetzt Trithioaldehyd $C_6H_{12}S_3$ liefert. Derselbe ist in zwei Modifikationen bekannt, einer bei 101° schmelzenden und einer zweiten bei 125° schmelzenden. Beide sind geruchlos, sieden bei 246° und gehen bei der Oxydation in dasselbe (oberhalb 300° schmelzende) Triäthylidentrisulfon $C_6H_{12}(SO_2)_3$, über. Die Trithioaldehyde entsprechen dem Paraldehyd.

Thioaceton, $(CH_3)_2CS$, in reinem Zustande nicht bekannt, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in mit Salzsäure versetztes Aceton und ist ein äusserst widerlich riechendes Oel, welches in das bei 24° schmelzende Trithioaceton übergeht.

III. Von den Säuren leiten sich drei Klassen von Schwefelverbindungen ab: a. R.CO.SH Thiosäuren; b. R.CS.OH; c. R.CS.SH. Nur die erste der drei Klassen ist bei den Fettsäuren bekannt und wird durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die gewöhnlichen Säuren dargestellt. Sie sind widerlich riechende Verbindungen. Ihre Anhydride entstehen in gleicher Weise aus den Säureanhydriden.

Thiacetsäure, $CH_3.COSH$, ist eine farblose, nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff zugleich riechende, bei 93° siedende Flüssigkeit, welche Salze und Ester bildet.

Von grösserer Wichtigkeit sind die der Kohlensäure entsprechenden Schwefelverbindungen. Wir haben bereits in der anorg. Chemie (S. 176) die dem Kohlensäureanhydrid CO_2 entsprechenden beiden Verbindungen CS_2 Schwefelkohlenstoff und COS Kohlenoxysulfid kurz kennen gelernt, wollen dieselben aber hier nochmals beschreiben.

Schwefelkohlenstoff, *Carboneum sulfuratum, Alcohol sulfuris,* CS_2, entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet wird. Farblose, stark lichtbrechende, bei 47° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, scharfem Geschmack und dem specifischen Gewicht 1,27, leicht entzündlich und mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid verbrennend: $CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2$. Er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen und löst seinerseits Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Fette etc.

Er findet in der Medizin und in den Gewerben Anwendung.

Kohlenoxysulfid, COS, ist ein farbloses Gas, welches durch Einwirkung starker konzentrierter Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) auf Sulfocyankalium entsteht, leicht brennbar ist und allmählich durch Wasser, schnell durch Basen zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Den Salzen und Estern der Kohlensäure HO.CO.OH entsprechen fünf Reihen von Schwefelverbindungen, welche sich von folgenden, im freien Zustande meist nicht existierenden Säuren ableiten:

a. HO.CO.SH Monothiokohlensäure,
b. HO.CS.OH Isothiokohlensäure,
c. HO.CS.SH Dithiokohlensäure,
d. HS.CO.SH Isodithiokohlensäure,
e. HS.CS.SH Trithiokohlensäure.

Es sind hauptsächlich die Salze und Ester dieser Säuren bekannt.

Das Kaliumsalz der Trithiokohlensäure stellt man dar durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kaliumsulfid. Aus ihm können die Ester leicht erhalten werden.

Das Kaliumsalz der Dithiokohlensäure wird durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Kalilauge erhalten.

Wird eine alkoholische Lösung des Kaliumhydroxyds mit Schwefelkohlenstoff vermischt, so erhält man das methyl-, äthyl-, etc. Kaliumsalz der Dithiokohlensäure, je nachdem man Methylalkohol, Aethylalkohol etc. zur Auflösung des Kaliumhydroxyds benutzt hat, z. B. $CH_3O.CS.SK$, $C_2H_5O.CS.SK$. Diese Verbindungen haben den Namen Xanthogensäure-Verbindungen, methylxanthogensaures Kalium, äthylxanthogensaures Kalium. Sie haben ihren Namen von ihrer Eigenschaft, mit Kupfersalzen einen gelben Niederschlag zu liefern, erhalten.

Die Ester der Monothiokohlensäure werden durch Einwirkung der Chlorkohlensäureester (s. S. 72) auf die Kaliumverbindungen der Mercaptane dargestellt.

Die Ester der Isomonothiokohlensäure werden durch Zersetzung der Xanthogensäureester mittels alkoholischer Kalilauge erhalten.

Die Ester der Isodithiokohlensäure, $CO(SH)_2$, werden durch Zersetzung der Sulfocyansäureester (s. später) mittels konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Von den freien Säuren sind bekannt: die Trithiokohlensäure, H_2CS_3, ein rotbraunes, unbeständiges Oel, und das sog. Schwefelkohlenstoffhydrat, HO.CS.SH, ein nur in sehr niederer Temperatur bestehender fester Körper.

Thiocarbonylchlorid, Chlorschwefelkohlenstoff, $CSCl_2$, entsprechend dem Phosgen, $COCl_2$, wird erhalten durch Reduktion des beim Einleiten von Chlor in Schwefelkohlenstoff neben Chlorschwefel entstehenden Perchlormethylmercaptans, CCl_4S,

mittels Zinkstaub und ist eine rote, erstickend riechende, bei 73° siedende Flüssigkeit, die am Licht allmählich sich polymerisiert und in farblose, bei 112° schmelzende Krystalle verwandelt.

Ausser den erwähnten Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel stets als zweiwertiges, dem Sauerstoff analoges Element auftritt, sind in grosser Zahl Verbindungen bekannt, welche sich von den verschiedenen Säuren des Schwefels ableiten, welche also den Schwefel ausser mit dem organischen Radikal noch mit Sauerstoff verbunden enthalten. Die wichtigste hierher gehörende Körperklasse, die Sulfosäuren oder Sulfonsäuren, sind bereits S. 46 erwähnt worden. Ausser diesen sind bekannt: Sulfinsäuren z.B. $C_2H_5.SO_2H$, Thiosulfonsäuren z. B. $C_2H_5.SO_2SH$ und Thioschwefelsäuren z. B. $C_2H_5S.SO_2OH$, Sulfone z. B. $(C_2H_5)_2SO_2$ und Sulfoxyde z. B. $(C_2H_5)_2SO$.

1) Die **Sulfosäuren**, $R.SO_3H$, entstehen durch Oxydation der Mercaptane, der Alkylbisulfide und der Sulfocyanester, ferner durch Erwärmen der Alkyljodide mit schwefligsauren Alkalien, endlich durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid auf sehr viele organische Verbindungen. Aldehyde und Ketone vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu sulfosauren Salzen, z. B. $CH_3.CHO + NaSO_3H = CH_3.CH(OH).SO_3Na$.

Die Sulfonsäuren sind feste oder flüssige, beim Erhitzen sich zersetzende, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche stark saure Eigenschaften besitzen und leicht in Salze und Ester übergeführt werden können. Von Phosphorpentachlorid werden ihre Salze in Sulfonchloride verwandelt:

$$C_2H_5SO_3K + PCl_5 = C_2H_5.SO_2Cl + KCl + POCl_3,$$

welche durch Wasser wieder in die Säuren, durch Alkohole in die Ester übergeführt und durch nascierenden Wasserstoff zu den Mercaptanen reduziert werden können.

Letztere Reaktion ist geeignet, die Sulfosäuren von den gleich zusammengesetzten sauren Estern der schwefligen Säure unterscheiden zu lassen. Bei der Reduktion der Sulfosäuren entstehen, wie gesagt, Mercaptan und Wasser:

$$C_2H_5.SO_3H + 6H = C_2H_5SH + 3H_2O,$$

dagegen bei der Reduktion der Schwefligsäureester Alkohol Schwefelwasserstoff und Wasser:

$$C_2H_5O.SO_2H + 6H = C_2H_5OH + H_2S + 2H_2O,$$

weil im ersten Falle Schwefel, im zweiten Falle Sauerstoff mit dem organischen Radikal verbunden ist und verbunden bleibt.

2) Die Sulfinsäuren, $R.SO_2H$, entstehen durch Erhitzen der Sulfonchloride mit Zink: $2C_2H_5SO_2Cl + 2Zn = ZnCl_2 + (C_2H_5SO_2)_2Zn$ und sind wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, welche leicht zu Sulfosäuren sich oxydieren.

3) Die Thiosulfosäuren, $R.SO_2.SH$, sind nur als Salze und Ester bekannt, nicht als freie Säuren. Ihre Kaliumsalze entstehen durch Einwirkung von Schwefelkalium auf die Sulfonchloride:

$$C_2H_5SO_2Cl + K_2S = KCl + C_2H_5SO_2SK.$$

Ihre Ester, auch Disulfoxyde genannt, können entweder aus den Kaliumsalzen durch Alkyljodide oder durch vorsichtige Oxydation der Alkyldisulfide bereitet werden.

4) Die Thioschwefelsäuren, $RS.SO_2.OH$, sind ebenfalls in freiem Zustande nicht bekannt. Ihre Salze und Ester werden durch Einwirkung von Alkylbromiden oder -jodiden auf thioschwefelsaure Salze bereitet, z. B.

$$NaS.SO_3Na + C_2H_5Br = NaBr + C_2H_5.S.SO_3Na.$$

5) Die Sulfone sind neutrale Verbindungen, welche bei der Oxydation aller Sulfide, in denen der Schwefel mit zwei organischen Radikalen verbunden ist, entstehen. Sie sind meist feste, sehr beständige, nicht reduzierbare Substanzen.

6) Bei vorsichtiger Oxydation der Sulfide entstehen die Sulfoxyde, z. B. $(CH_3)_2SO$, Methylsulfoxyd, meist ölige Flüssigkeiten, welche leicht durch Oxydation in die Sulfone, durch Reduktion in die Sulfide übergeführt werden können.

Analog den Schwefelverbindungen sind Selen- und Tellurverbindungen in derselben Weise wie jene dargestellt worden.

Stickstoffhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Neben den sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen sind die stickstoffhaltigen von hervorragendster Bedeutung und übertreffen jene an Mannigfaltigkeit. Bequeme Uebersicht über die grosse Zahl dieser Körperklassen gewinnen wir am leichtesten, wenn wir sie einerseits von den uns bekannten Sauerstoffverbindungen, andererseits von den einfachsten anorganischen Stickstoffverbindungen ableiten. Als Grundkörper der Stickstoffverbindungen haben wir:

1) Ammoniak, NH_3,
2) Hydrazin, $NH_2.NH_2$,
3) Hydroxylamin, $NH_2.OH$,
4) Salpetersäure, $HO.NO_2$,
5) Salpetrige Säure, $HO.NO$.

In den drei ersten dieser fünf Grundkörper kann der Wasserstoff, in den beiden letzteren das Hydroxyl durch organische Radikale ausgetauscht werden. Betrachten wir zunächst das Ammoniak. In diesem können alle drei Wasserstoffatome nacheinander ersetzt werden:

1) Durch Alkyle, z. B. $NH_2.CH_3$, $NH(CH_3)_2$ oder $NH.CH_3.C_2H_5$, $N(CH_3)_3$ oder $N(CH_3)_2.C_2H_5$ oder $NCH_3.C_2H_5.C_3H_7$.

Diese Körper heissen **Amine** oder **Aminbasen**, sie gleichen vollständig dem Ammoniak selbst, besitzen basischen Charakter, vereinigen sich wie jenes direkt mit Säuren, z. B. NH_3HCl (Ammoniumchlorid); $NH_2(CH_3).HCl$ (Methylammoniumchlorid); $NH(CH_3)_2HCl$ (Dimethylammoniumchlorid); $N(CH_3)_3HCl$ (Trimethylammoniumchlorid). Es kann sogar in diesen Salzen das H der Säure noch durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden, sodass Verbindungen wie $N(CH_3)_4Cl$ (Tetramethylammoniumchlorid) entstehen. In diesen Verbindungen kann für das Chlor (ebenso verhalten sich Brom und Jod) das Hydroxyl eintreten und Körper von der Formel $N(CH_3)_4OH$ (Tetramethylammoniumhydroxyd) bilden.

Das in Wasser gelöste Ammoniak verlangt auch die Formel $NH_4(OH)$, Ammoniumhydroxyd, nur kann eine solche Verbindung nicht isoliert werden, weil sie sofort wieder in Wasser und Ammoniak zerfällt, $NH_4(OH) = NH_3 + H_2O$. Wenn dagegen die vier H des Ammoniumhydroxyds durch Alkyle ersetzt sind, dann ist die Verbindung beständiger und lässt sich isolieren.

Bei mehrwertigen Alkoholen, z. B. $CH_2OH.CH_2OH$ kann der Austausch des Hydroxyls durch Amin nacheinander erfolgen, sodass also in unserm Beispiele die beiden Verbindungen $CH_2OH.CH_2NH_2$ (Oxäthylamin) und $CH_2NH_2.CH_2NH_2$ (Aethylendiamin) bekannt sind. Es können aber auch beide OH durch den zweiwertigen Ammoniakrest, durch NH, **Imin**, ersetzt sein, z. B. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>NH$, Aethylenimin.

2) Durch Aldehyd- oder Ketonreste. Da diese Verbindungen eigentlich Dihydroxylkörper sind, so kann in ihnen entweder ein Hydroxyl durch NH_2 oder beide Hydroxyle durch NH ersetzt werden, z. B. $CH_3.CHO$ giebt $CH_3.CH(OH).NH_2$ und $CH_3.CH{=}NH$. Man bezeichnet die erste Klasse als Aldehydammoniake (vergl. S. 51), die

zweite als Imine. Es ist selbstverständlich, dass bei beiden der Wasserstoff des NH_2 oder NH ausserdem durch Alkyl ersetzt werden kann. Namentlich können sehr leicht derartige Imine erhalten werden, z. B. $CH_3.CH{=}NC_2H_5$.

3) Durch Säurereste. Hierbei haben wir zu unterscheiden, ob nur das OH des Carboxyls COOH oder das O desselben oder das OOH, d. h. sämtliche drei Hydroxyle ausgetauscht sind.

a. Im ersten Fall tritt also an die Stelle des Ammoniakwasserstoffs der einwertige Säurerest RCO, z. B. $NH_2.CHO$ (Formamid), $NH(CHO)_2$ (Diformamid), $N(CHO)_3$ (Triformamid).

Diese Körper heissen **Amide.** Die beiden letzteren (Di- und Triformamid) sind von der Ameisensäure noch nicht dargestellt worden, wohl aber von der Essigsäure und anderen Säuren. Die Amide, $NH_2.COR$, besitzen noch schwach basischen Charakter, durch den Eintritt des Säurerestes ist die säureanziehende Kraft des Ammoniaks fast neutralisiert.

Es kann aber auch der Wasserstoff des Ammoniaks zu gleicher Zeit sowohl durch Alkyle als auch Säurereste (Acyle) ausgetauscht sein, z. B. $NH.CH_3.CHO$, Methylformamid, $N(CH_3)_2CHO$, Dimethylformamid etc.

Enthält der mit NH_2 verbundene organische Rest noch ein Carboxyl, COOH, was z. B. der Fall ist, wenn in Dicarbonsäuren nur ein Carboxyl sein OH gegen NH_2 austauscht, so entstehen Verbindungen von schwach saurem Charakter, der Eintritt des NH_2 vermag nicht die sauren Eigenschaften der Verbindung vollständig aufzuheben. Solche Verbindungen heissen Aminsäuren. So vermag z. B. die Verbindung COOH.COOH (Oxalsäure, s. später) ein oder beide OH gegen NH_2 auszutauschen, und es entsteht im ersten Falle eine Aminsäure: $COOH.CONH_2$, im andern Falle ein Amid: $CONH_2.CONH_2$. Aber schon die hypothetische Kohlensäure, HO.CO.OH, bildet solche zwei Verbindungen, von denen die eine $HO.CO.NH_2$ Carbaminsäure, die andere $NH_2.CO.NH_2$ Carbamid heisst.

Auch bei den mehrwertigen Säuren können jedoch zwei Carboxylhydroxyle durch Imin, NH, ersetzt sein, z. B. $CO{=}NH$ (Carbimid), $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NH$ (Succinimid). Verbindungen dieser Art nennt man Imide.

b. Das O der Carboxylgruppen der organischen Säuren ist durch NH ausgetauscht, z. B. $CH_3.C(NH)OH$. Diese Verbindungen besitzen gleiche Zusammensetzung mit den Amiden (z. B. $CH_3.CONH_2$) und gehen fast immer bei ihrer Entstehung sofort in die Amide über. Nur wenn der Wasserstoff des OH durch Alkyl ersetzt ist, d. h. bei den Estern, sind die Verbindungen dieser Körperklasse beständig, z. B. $CH_3.C(NH).OC_2H_5$. Sie heissen Imidoäther oder Iminoäther, besitzen basischen Charakter und unterscheiden sich sehr wesentlich von den gleich zusammengesetzten alkylierten Amiden. So ist $CH_3.C(NH).OC_2H_5$ „Acetimidoäther" völlig verschieden von dem gleich zusammengesetzten $CH_3.CO.NHC_2H_5$ „Aethylacetamid".

c. Endlich kann sämtlicher Sauerstoff der Carboxylgruppe durch Ammoniakreste ersetzt sein und zwar entweder das O durch NH und das OH durch NH_2, sodass Verbindungen entstehen wie $CH_3.C(NH)NH_2$, welche Amidine genannt werden, oder an die Stelle des OOH tritt das dreiwertige Stickstoffatom. Dadurch entstehen Verbindungen der allgemeinen Formel $R.C{\equiv}N$, welche als **Nitrile** bezeichnet werden, z. B. $CH_3.C{\equiv}N$ Acetonitril, $C_2H_5.C{\equiv}N$ Propionitril, $HC{\equiv}N$ Formonitril etc.

Wir haben also zu unterscheiden: Amine, Amide, Imine, Imide, Aminsäuren, Amidine, Nitrile.

2) Wie im Ammoniak, können im Hydrazin, $NH_2.NH_2$, die Wasserstoffatome durch Alkyle, durch Acyle und durch Aldehyd- oder Ketonreste ersetzt sein. Man bezeichnet die durch Alkyl substituierten Hydrazine als Hydrazine, z. B. $C_2H_5.NHNH_2$ Aethylhydrazin; die durch Acyle substituierten als Hydrazide, z. B. $CH_3CO.NHNH_2$ Acetylhydrazid, endlich die durch Aldehyd- oder Ketonrest substituierten als Hydrazone, z. B. $CH_3.CH{=}N.NH_2$ Acetaldehydhydrazon.

Wenn zwei H des Hydrazins durch Alkyl oder Acyl ausgetauscht sind, so existieren je zwei Isomere, z. B.

$(C_2H_5)_2.N.NH_2$ *unsymmetrisches Diäthylhydrazin,*
$C_2H_5.NH.NH.C_2H_5$ *symmetrisches Diäthylhydrazin,*
$(C_2H_3O)_2N.NH_2$ *unsymmetrisches Diacethydrazid,*
$C_2H_3O.NH.NH.C_2H_3O$ *symmetrisches Diacethydrazid,*
$\begin{matrix}C_2H_3O.\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2$ *unsymmetrisches Aethylacethydrazid,*
$C_2H_3O.NH.NHC_2H_5$ *symmetrisches Aethylacethydrazid.*

3) Beim Hydroxylamin, $H_2N.OH$, sind schon zwei Isomere möglich, wenn nur ein Wasserstoffatom ersetzt wird, z. B. $CH_3.HN.OH$ β-Methylhydroxylamin und $H_2N.OCH_3$ α-Methylhydroxylamin, oder $CH(OH):N.OH$ Formylhydroxamsäure und $NH_2.OCHO$ Formylhydroxylaminester. Diejenigen Derivate, welche statt H ein Alkyl enthalten, sind schwache Basen, welche mit Säuren zu Salzen sich vereinigen. Dagegen sind die Verbindungen, welche an Stelle von H ein Acyl enthalten, Säuren, sobald in ihnen das OH des Hydroxylamins unverändert ist, während die Verbindungen, welche das H des OH durch Säurereste vertreten haben, neutral sind.

Am leichtesten darstellbar und am wichtigsten sind die Hydroxylaminderivate, welche einen Aldehyd- oder Ketonrest enthalten und Oxime genannt werden.

4) Endlich leiten sich von der Salpetersäure die Verbindungen $R.NO_2$, die Nitroverbindungen (vergl. S. 46) und von der salpetrigen Säure die Nitrosoverbindungen, $R.NO$, her, welche später besprochen werden sollen.

Amine.

Die Amine werden eingeteilt in primäre, sekundäre und tertiäre Aminbasen, je nachdem ein, zwei oder alle drei H des NH_3 durch Alkyl ersetzt sind, z. B. ist $C_2H_5NH_2$ eine primäre, $(CH_3)_2NH$ oder $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>NH$ eine sekundäre, $(C_3H_7)_3N$ oder $(CH_3)_3N$ eine tertiäre Aminbase.

Alle drei Klassen von Aminen vereinigen sich wie erwähnt ebenso wie das Ammoniak direkt mit Säuren, z. B.

$CH_3NH_2.HCl$ Methylammoniumchlorid,
$C_2H_5NH_2.HBr$ Aethylammoniumbromid,
$CH_3.C_2H_5.NH.HNO_3$ Methyläthylammoniumnitrat u. s. f.,
$CH_3NH_2.H_2SO_4$ saures Methylammoniumsulfat,
$[(CH_3)_2NH]_2.H_2SO_4$ neutrales Dimethylammoniumsulfat.

Aus diesen Salzen wird durch Kalilauge das betreffende Amin in Freiheit gesetzt, z. B.

$$CH_3NH_2.HBr + KHO = CH_3NH_2 + KBr + H_2O$$
$$(CH_3)_2NH.HJ + KHO = (CH_3)_2NH + KJ + H_2O.$$

Ist dagegen auch das vierte vertretbare Wasserstoffatom in den Ammoniaksalzen durch Alkyle vertreten, so erhält man die substituierten Ammoniumverbindungen, z. B. $(CH_3)_4NBr$ Tetramethylammoniumbromid. Aus dieser salz-

artigen Verbindung lässt sich durch Kalilauge eine Aminbase nicht mehr in Freiheit setzen. Jedoch erhält man beim Behandeln derselben mit Silberoxyd eine Base $(CH_3)_4NOH$, Tetramethylammoniumhydroxyd, welche die Eigenschaften des Ammoniaks nicht mehr zeigt, sondern ihrem ganzen Verhalten nach dem Kaliumhydroxyd an die Seite gesetzt werden muss. Sie besitzt stark basische Eigenschaften und bildet mit Säuren durch Austausch des Hydroxyls gegen Säurereste Salze, z. B.

$$(CH_3)_4NOH + HCl = (CH_3)_4NCl + H_2O.$$

Bildungsweisen der Amine.

Die primären Amine entstehen 1) durch Kochen der Isocyansäureester mit Kalilauge, z. B.

$$CO.NCH_3 + 2\,KHO = K_2CO_3 + NH_2.CH_3,$$

2) durch Reduktion der Nitroverbindungen mittels nascierenden Wasserstoffs: $CH_3.NO_2 + 6\,H = CH_3.NH_2 + 2\,H_2O$,

3) durch Reduktion der Cyanverbindungen mit nascierendem Wasserstoff, z. B. $CH_3.CN + 4\,H = CH_3.CH_2.NH_2$.

4) durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf die Säureamide der nächst höheren Reihe, so entsteht aus Acetamid, $CH_3.CONH_2$, Methylamin, CH_3NH_2:

$$CH_3CONH_2 + O = CH_3NH_2 + CO_2,$$

5) entstehen sie als Halogensalze durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloride, Bromide und Jodide der Alkyle: $CH_3J + NH_3 = CH_3(NH_2)HJ$.

Die sekundären Amine entstehen durch Einwirkung der Chloride, Bromide und Jodide der Alkyle auf die primären Amine:

$$CH_3Cl + CH_3.NH_2 = (CH_3)_2NH.HCl.$$

Die tertiären Amine entstehen durch Einwirkung der Chloride etc. auf die sekundären Amine:

$$CH_3Br + (CH_3)_2NH = (CH_3)_3N.HBr.$$

Endlich entstehen die Halogensalze der substituierten Ammoniumbasen durch weitere Einwirkung der Chloride etc. auf die tertiären Amine: $CH_3J + (CH_3)_3N = (CH_3)_4NJ$.

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

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride, Bromide und Jodide der primären Alkohole entstehen nicht allein die primären Amine, sondern es erstreckt sich die Reaktion meist bis zu den vierfach substituierten Ammoniumverbindungen. Diese

Thatsache findet ihre Erklärung darin, dass zunächst zwar das Salz des primären Amins entsteht, dass aber das so entstandene Salz durch das noch vorhandene Ammoniak zum Teil zu Ammoniumsalz und freier Aminbase sich umsetzt: $CH_3J + NH_3 = CH_3NH_3J$, $CH_3NH_3J + NH_3 = CH_3NH_2 + NH_4J$, und diese sich mit dem Chlorid etc. zu dem Salz des sekundären Amins vereinigt, welches seinerseits wiederum teilweise durch das Ammoniak zu sekundärem Amin und Ammoniumsalz umgesetzt wird:

$$CH_3NH_2 + CH_3J = (CH_3)_2NH_2J,$$
$$(CH_3)_2NH_2J + NH_3 = (CH_3)_2NH + NH_4J,$$

das abermals mit dem Chlorid, Bromid oder Jodid sich vereinigt u. s. f.

Das Chlorid, Bromid oder Jodid eines sekundären Alkohols liefert mit Ammoniak nur die primäre Aminbase, zum Teil spaltet es Halogenwasserstoff ab und verwandelt sich in ein Olefin. So erhält man aus Isopropylchlorid und Ammoniak Isopropylaminsalz und Propylen.

Die Haloidverbindungen der tertiären Alkohole werden durch Ammoniak überhaupt nicht in Aminbasen übergeführt, sondern spalten Halogenwasserstoff ab und liefern neben Ammoniumsalz das entsprechende Olefin, z. B.

$$(CH_3)_3.CCl + NH_3 = NH_4Cl + (CH_3)_2.C{=}CH_2.$$

Von einzelnen Aminbasen seien hier nur erwähnt:

Methylamin, $CH_3.NH_2$ oder CH_5N, ein einige Grade unter 0° zu einer Flüssigkeit sich kondensierendes und bei −6° siedendes, mit gelber Flamme brennbares Gas von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser sehr löslich, mit Chlorwasserstoffsäure weisse Nebel bildend und mit Säuren zu krystallisierenden Salzen sich verbindend.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$ oder C_2H_7N, farblose, bei 7° siedende ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$ oder C_3H_9N, in der Natur (in vielen Pflanzen wie im *Chenopodium vulvaria*, in den Blüten des Birnbaums, des Weissdorns etc. und als Zersetzungsprodukt verschiedener Tier- und Pflanzenstoffe, namentlich in der Heringslake) vorkommend, siedet bei 3,5°.

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

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

Aethylamin, C_2H_7N oder $C_2H_5(NH_2)$, farblose ammoniakalisch riechende, bei 18° siedende Flüssigkeit.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$ oder $C_4H_{11}N$, siedet bei 56°.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$ oder $C_6H_{15}N$, siedet bei 90°.

Teträthylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4$, NJ, eine weisse Krystallmasse, aus welcher Teträthylammoniumhydroxyd, $(C_2H_5)_4N.OH$, erhalten werden kann.

Propylamin, $C_3H_7NH_2$, siedet bei 49°; Isopropylamin, $C_3H_7NH_2$, siedet bei 32°; Allylamin, $CH_2{=}CH.CH_2NH_2$, siedet bei 58°; Propargylamin, $CH{\equiv}C.CH_2NH_2$, nur in Salzen bekannt.

Zur Erkennung, ob eine Aminbase primär oder sekundär oder tertiär ist, können folgende Methoden benutzt werden.

1) Man führt die zu untersuchende Base in das vierfach substituierte Ammoniumsalz über. So liefert die Base C_3H_9N, welche Trimethylamin, $(CH_3)_3N$ (tertiär), Aethylmethylamin, $C_2H_5.CH_3.NH$ (sekundär), oder auch Propylamin, $C_3H_7NH_2$ (primär), sein kann, beim Erwärmen mit Aethyljodid im ersten Falle eine Verbindung $(CH_3)_3.C_2H_5.NJ = C_5H_{14}NJ$, im zweiten Falle $C_2H_5.CH_3.(C_2H_5)_2NJ = C_7H_{18}NJ$, im dritten Falle $C_3H_7.(C_2H_5)_3NJ = C_9H_{22}NJ$, also drei voneinander unterschiedene Körper, da tertiäre Basen nur ein, sekundäre zwei und primäre Amine drei Aethyle aufzunehmen vermögen.

2) Man oxydiert die Base mit Kaliumpermanganat. Hierbei entstehen Ammoniak und die dem Alkyl entsprechende Säure. So liefert $(CH_3)_3N = C_3H_9N$ lediglich Ameisensäure oder Kohlensäure, $CH_3.C_2H_5NH = C_3H_9N$ Essigsäure und Kohlensäure, dagegen $C_3H_7NH_2 = C_3H_9N$ Propionsäure.

3) Primäre Amine geben mit Chloroform und Kalilauge Carbylamine, primäre und sekundäre Aminbasen können in Senföle verwandelt werden, tertiäre geben in beiden Fällen negatives Resultat.

Bemerkenswert ist das Verhalten der salpetrigsauren Salze. Bekanntlich wird das salpetrigsaure Ammonium schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt zu Stickstoff und Wasser: $NH_4.NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$.

Analog verhält sich das salpetrigsaure Salz der primären Aminbasen, deren wässerige Lösungen ebenfalls beim Kochen zersetzt werden, nur dass nicht zwei Moleküle Wasser, sondern ein Molekül Alkohol und ein Molekül Wasser neben Stickstoff entstehen: $N(CH_3)H_3.NO_2 = N_2 + CH_3OH + H_2O$.

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 sekundären Aminbasen. Kocht man die wässerige Lösung eines Salzes derselben mit Kaliumnitritlösung, so entsteht neben Wasser eine eigentümliche Verbindung, eine sog. Nitrosoverbindung der Base, ein Nitrosamin: $N(CH_3)_2H_2NO_2 = H_2O + N(CH_3)_2NO$.

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

Die Nitrosamine sind in Wasser nicht lösliche indifferente, meist hochsiedende Oele, welche durch Kochen mit Salzsäure in sekundäre Aminbase und salpetrige Säure wieder gespalten werden.

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

Durch konzentrierte Salpetersäure werden die primären Aminbasen in Nitramine übergeführt:

$$C_2H_5NH_2 + HNO_3 = H_2O + C_2H_5NH.NO_2.$$

Die Nitramine sind feste Körper, welche schwach saure Eigenschaften besitzen, indem sie den am Stickstoff noch vorhandenen Wasserstoff durch Metalle ersetzen lassen.

Den Nitraminen isomer sind die **Isonitramine**, welche durch Einwirkung von Stickoxyd auf mit Natriumalkoholat versetzte Ketone und Ketonsäureester entstehen, die neben dem CO wenigstens eine CH-Gruppe enthalten. Wahrscheinlich besitzen sie die Konstitution $R.CH\begin{smallmatrix}<N(OH).NO\\<R^1\end{smallmatrix}$.

In freiem Zustande sind sie schwache, unbeständige Säuren, welche leicht in salpetrige Säure und Hydroxylaminderivate zerfallen.

Mit Säurechloriden und Säureestern liefern die primären und sekundären Aminbasen alkylierte Säureamide, z. B.

$$C_2H_5NH_2 + CHOOC_2H_5 = C_2H_5NH.CHO + C_2H_6O,$$
$$(CH_3)_2NH + CH_3COCl = (CH_3)_2N.COCH_3 + HCl.$$

Durch Chlor, Brom oder Jod wird in primären und sekundären Aminbasen der Wasserstoff am Stickstoff durch Halogen ersetzt, z. B. C_2H_5NHCl, $C_2H_5NCl_2$, $(C_2H_5)_2NCl$. Es sind diese „Halogenamine“ unbeständige, stechend riechende Oele.

Mit Aldehyden verbinden sich die primären Amine sehr leicht unter Abspaltung von Wasser, z. B.

$$C_2H_5NH_2 + CH_3.CHO = CH_3.CH{=}NC_2H_5 + H_2O.$$

Amide.

Die Amide entstehen sehr leicht durch Einwirkung von Ammoniak oder von Aminbasen auf die Säurechloride, Säureanhydride und Säureester:

$$CH_3COCl + NH_3 = CH_3.CONH_2 + HCl,$$
$$CHOOC_2H_5 + NH_3 = CHONH_2 + C_2H_6O.$$

Die sekundären Säureamide entstehen durch Erhitzen der primären Amide mit Säureanhydriden: $CH_3CONH_2 + (CH_3CO)_2O = (CH_3CO)_2NH + CH_3COOH$; die tertiären durch Erhitzen der Nitrile mit den Säureanhydriden: $CH_3CN + (CH_3CO)_2O = (CH_3CO)_3N$.

Es sind feste, in ihren niederen Gliedern in Wasser lösliche, hochsiedende Körper, welche geringe basische Eigen-

schaften besitzen und leichter sich zersetzen als die Aminbasen. So werden sie durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak und die Säure zerlegt: $CH_3CONH_2 + H_2O = CH_3COOH + NH_3$, durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in das Nitril verwandelt: $CH_3CONH_2 = CH_3CN + H_2O$, durch Phosphorchlorid zunächst in Amidchlorid $R.CCl_2.NH_2$ übergeführt, welches jedoch sofort $2HCl$ abspaltet und in Nitril übergeht, endlich durch Brom und Kalilauge in das Amin der nächst niederen Alkylreihe verwandelt:

aus CH_3CONH_2 entsteht Methylamin, CH_3NH_2.

Diese eigentümliche Reaktion verläuft in der Weise, dass sich zunächst das Bromamid bildet, z. B.

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + KHO = CH_3.CONHBr + KBr + H_2O,$$

welches durch die Lauge sich weiter zersetzt zu Carbonat und Aminbase:

$$CH_3CONHBr + 3KHO = CH_3NH_2 + K_2CO_3 + KBr + H_2O.$$

Formamid, $CHONH_2$, ist eine farblose, bei 194° siedende Flüssigkeit, welche mit Quecksilberoxyd das Quecksilberformamid, $(CHONH)_2Hg$, (weisse, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse) liefert.

Acetamid, $CH_3.CONH_2$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther oder auf Acetylchlorid oder endlich durch Destillation von essigsaurem Ammonium: ($CH_3.COONH_4 = CH_3.CONH_2 + H_2O$) erhalten und ist eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz, die bei 82° schmilzt und bei 222° siedet. Phosphorsäureanhydrid verwandelt es durch Entziehung von H_2O in Acetonitril, $CH_3.CN$.

Erhitzt man Essigsäure mit Acetonitril, so erhält man Diacetamid, $(CH_3.CO)_2NH$, welches bei 59° schmilzt und bei 210—215° siedet.

Erhitzt man Essigsäureanhydrid mit Acetonitril, so entsteht Triacetamid, $(CH_3.CO)_3N$, eine bei 78° schmelzende Substanz.

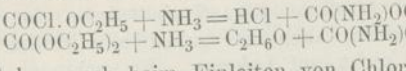
Die vielen alkylierten Acetamide können hier übergangen werden, ebenso wie die vielen Amide der höheren Fettsäuren.

Wichtig sind die von der Kohlensäure, $CO(OH)_2$, sich ableitenden Amine: Carbaminsäure, $HO.CONH_2$, und Carbamid, $CO(NH_2)_2$.

Carbaminsäure, $HO.CO.NH_2$, ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen und Estern bekannt. Das Ammoniumsalz entsteht, wenn trockene Kohlensäure und trockenes Ammoniakgas zusammenkommen: $CO_2 + 2NH_3 = CO(ONH_4)(NH_2)$. Durch Wasser wird es zu Ammoniumcarbonat zersetzt:

$$CO(ONH_4)(NH_2) + H_2O = CO(ONH_4)_2.$$

Die Ester der Carbaminsäure heissen **Urethane.** Sie werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlensäureester oder auf Kohlensäureester in der Kälte dargestellt:



$$COCl.OC_2H_5 + NH_3 = HCl + CO(NH_2)OC_2H_5,$$
$$CO(OC_2H_5)_2 + NH_3 = C_2H_6O + CO(NH_2)OC_2H_5.$$

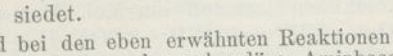
Sie entstehen auch beim Einleiten von Chlorcyan, CNCl, in Alkohole: $CNCl + 2C_2H_5OH = CO(NH_2)OC_2H_5 + C_2H_5Cl$, sind schön krystallisierende, beim Erhitzen sich verflüchtigende Verbindungen, welche beim Erwärmen mit Ammoniak in Carbamid übergehen.

Das gewöhnliche Urethan ist der Carbaminsäureäthylester, $CO(NH_2)OC_2H_5$, welches bei 50° schmilzt und bei 184° siedet.

Wird bei den eben erwähnten Reaktionen statt des Ammoniaks eine primäre oder sekundäre Aminbase angewendet, so erhält man die Alkylurethane, z. B. $CO(NHCH_3)OC_2H_5$, Methylcarbaminsäureäthylester etc. Mit Aldehyden verbinden sich die Urethane meist unter Abspaltung von Wasser, so bildet Acetaldehyd das Aethylidendiurethan, $CH_3CH(NHCO.OC_2H_5)_2$, das Chloral dagegen Chloralurethan, $CCl_3.CH(OH).NHCO.OC_2H_5$, welches bei 103° schmilzt.

Carbamid, Harnstoff, CH_4N_2O oder $CO(NH_2)_2$.

Der Harnstoff, von Rouelle 1773 im Harn entdeckt, von Wöhler 1828 als erste organische Substanz künstlich dargestellt, kommt im Harn aller Säugetiere, besonders dem der Fleischfresser vor und findet sich ausserdem im Blute, in der Leber, der Galle, der Lymphe und bei pathologischen Zuständen in allen tierischen Flüssigkeiten. Er kann dargestellt werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen, $COCl_2$, oder auf Kohlensäureester oder auf Carbaminsäureester:



$$COCl_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2HCl,$$
$$CO(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2C_2H_6O,$$
$$CONH_2.OC_2H_5 + NH_3 = CO(NH_2)_2 + C_2H_6O.$$

Es sind dies die gebräuchlichsten Darstellungsmethoden aller Säureamide. Es entsteht ferner beim Auflösen von cyansaurem Ammonium, $CON.NH_4$, in Wasser: $CON.NH_4 = CO(NH_2)_2$. In diesem Falle findet nur eine Umlagerung der Atome statt. So wurde er von Wöhler 1828 erhalten.

Der Harnstoff krystallisiert in vierseitigen, rhombischen, gestreiften Prismen, die bei 130° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist geruchlos und von bitterem

und kühlendem, dem des Salpeters ähnlichen Geschmack. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem gleichen Gewicht Wassers unter bedeutender Temperaturerniedrigung auf, dagegen bei 100° in allen Verhältnissen, ist auch in Alkohol leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether. Seine Lösung reagiert nicht auf Lakmus. Er verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen. Der salpetersaure Harnstoff, $CON_2H_4.HNO_3$, ist schwer löslich in Wasser und in Salpetersäure, daher geeignet zur Abscheidung des Harnstoffs aus seinen Lösungen.

Zersetzungen des Harnstoffs. Der Harnstoff erleidet zweierlei Arten von Zersetzungen. Entweder wird aus einem oder aus zwei Molekülen Harnstoff ein Mol. Ammoniak abgespalten ($CON_2H_4 - NH_3 = CONH$; $2\,CON_2H_4 - NH_3 = C_2O_2N_3H_5$), oder es treten die Elemente von einem Mol. H_2O zum Harnstoffmolekül hinzu und veranlassen eine Spaltung desselben zu CO_2 und NH_3 ($CON_2H_4 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3$).

Beim Erhitzen auf 150°—170° zersetzt sich der Harnstoff unter Ammoniakentwickelung zu Biuret, $C_2H_5N_3O_2$:

$$2\,CON_2H_4 = C_2O_2N_3H_5 + NH_3.$$

Das **Biuret**, $NH_2.CO.NH.CO.NH_2$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Seine Lösung giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine tief violette Färbung (Biuretreaktion).

Durch Chlor wird Harnstoff in Cyanursäure, $C_3O_3N_3O_3$, (s. später), Salmiak, Salzsäure und Stickstoff zerlegt:

$$3\,CON_2H_4 + 6\,Cl = C_3O_3N_3H_3 + NH_4Cl + 5\,HCl + N_2.$$

Hierbei findet zunächst die Spaltung von $3\,CON_2H_4$ in $3\,CONH$ ($= C_3O_3N_3H_3$) und $3\,NH_3$ statt. Letztere werden aber durch das Chlor weiter zu NH_4Cl, $5\,HCl$ und $2\,N$ zerlegt.

Bei Gegenwart von Wasser wird er jedoch durch Chlor zu Kohlensäure, Salzsäure und Stickstoff oxydiert:

$$CH_4N_2O + 6\,Cl + H_2O = CO_2 + 6\,HCl + N_2.$$

Hierbei findet die zweite Art von Zersetzung des Harnstoffs unter gleichzeitiger Zerstörung des Ammoniaks zu HCl und N statt.

Beim Erwärmen mit Silbernitratlösung oder mit Phosphorsäureanhydrid oder beim Erhitzen für sich zerfällt der Harnstoff in Ammoniak und Cyansäure: $CON_2H_4 = CONH + NH_3$.

Beim Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck, ferner beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird Harnstoff in kohlensaures Ammonium übergeführt: $CON_2H_4 + 2\,H_2O = (NH_4)_2CO_3$.

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

Durch Salpetrigsäureanhydrid zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff:

$$CON_2H_4 + N_2O_3 = CO_2 + 2\,H_2O + 2\,N_2.$$

Auch hierbei erfolgt die Zersetzung zunächst in CO_2 und $2\,NH_3$, und letzteres wird durch N_2O_3 in Stickstoff und Wasser zerlegt.

Verbindungen, in denen der Wasserstoff des Harnstoffs durch Alkohol- oder Säurereste ersetzt ist, sind äusserst zahlreich; erwähnt seien z. B. *Methylharnstoff*, $CH_3NH.CO.NH_2$ (Schp. 102°), *Dimethylharnstoff*, $CH_3NH.CO.NHCH_3$ (Schp. 100°), *Isodimethylharnstoff*, $(CH_3)_2N.CO.NH_2$ (Schp. 180°), *Trimethylharnstoff*, $(CH_3)_2N.CO.NHCH_3$ (Schp. 75°), *Tetramethylharnstoff*, $CON_2(CH_3)_4$ (flüssig), *Acetylharnstoff*, $CH_3.CO.NH.CO.NH_2$ (Schp. 214°), *Diacetylharnstoff* etc.

Diese substituierten 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 leitet sich ferner ab die Allophansäure, $C_2H_4N_2O_3$ oder $NH_2.CO.NH.COOH$, deren Ester entstehen, wenn Cyansäuregas in einen Alkohol geleitet wird, z. B.

$$2\,CONH + CH_4O = NH_2.CO.NH.CO.OCH_3.$$

Thiocarbaminsäure, $CO(SH)(NH_2)$, entsprechend der Carbaminsäure, $CO(OH)(NH_2)$, in freiem Zustande unbekannt, entsteht als leicht zersetzliches Ammoniumsalz beim Einleiten von Kohlenoxysulfid, COS, in alkoholisches Ammoniak. Ihre Ester, z. B. $NH_2.CO.SC_2H_5$, entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Dithiokohlensäureester. Diesen isomer sind die **Thiourethane** oder Xanthogenamide, z. B. $NH_2.CS.OC_2H_5$, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Xanthogensäureester sich bilden (vergl. S. 81).

Dithiocarbaminsäure, $NH_2.CS.SH$, in freiem Zustande sehr unbeständig, wird als Ammoniumsalz durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisches Ammoniak erhalten.

Thiocarbamid, Thioharnstoff, $CS(NH_2)_2$, entsprechend dem Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, wird aus sulfocyansaurem Ammonium dargestellt: $CSN(NH_4)$ setzt sich um zu $CS(NH_2)_2$, wie cyansaures Ammonium, $CON.NH_4$, zu Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, sich umsetzt. Trockenes Ammoniumsulfocyanat wird längere Zeit im Oelbade auf ca. 160° erhitzt, wobei es sich stets nur zum Teil in Thioharnstoff umwandelt. Der Thioharnstoff krystallisiert in langen, farblosen, bei 172° schmelzenden Nadeln oder Prismen. Er verbindet sich wie Harnstoff mit Säuren. Beim Erhitzen mit

Wasser auf 140° verwandelt er sich wieder in Ammoniumsulfocyanat, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Ebenso wie beim Harnstoff können beim Thioharnstoff die vier H durch Alkyle ausgetauscht sein. Diese alkylierten Thioharnstoffe entstehen durch Vereinigung von Ammoniak oder Aminbasen mit Senfölen und beim Erhitzen der Dithiocarbaminsäureester.

Im Harnstoff kann der Sauerstoff noch durch Imin, NH, ersetzt sein: $C(NH)(NH_2)_2$. Diese Verbindung ist das

Guanidin, CN_3H_5 oder $C(NH)(NH_2)_2$. Es ist zuerst durch Zersetzung des Guanins erhalten worden und entsteht aus Cyanamid CNH.NH und Salmiak: $CNH.NH + NH_4Cl = C(NH)(NH_2)_2.HCl$.

Dargestellt wird es durch Erhitzen des sulfocyansauren Ammoniums, $CSN.NH_4$, auf 180°—190°.

Zuerst verwandelt sich das sulfocyansaure Ammonium in Thioharnstoff (s. oben), dieses spaltet H_2S ab und geht in Cyanamid über, welches seinerseits mit sulfocyansaurem Ammonium zu sulfocyansaurem Guanidin sich umlagert: 1) $CSN.NH_4 = CS(NH_2)_2$; 2) $CS(NH_2)_2 = H_2S + C(NH)NH$; 3) $C(NH)NH + CSNH.NH_3 = C(NH)(NH_2)_2.CSNH$.

Es ist ein leicht löslicher, stark basischer Körper, der Kohlensäure aus der Luft anzieht. Das salpetersaure Salz, $CH_5N_3.HNO_3$, ist schwer löslich.

Durch konzentrierte Salpetersäure wird das Guanidin in Nitroguanidin, $NH_2.C(NH).NH.NO_2$ (bei 230° schmelzende Nadeln), übergeführt, welches bei der Reduktion in Aminoguanidin, $NH_2.C(NH).NH.NH_2$, übergeht.

Selbstverständlich können auch im Guanidin die Wasserstoffatome durch Alkyle und durch andere Radikale ausgetauscht werden. Alkylguanidine entstehen durch Erhitzen von salzsauren Aminen mit Cyanamid. Von Wichtigkeit ist das in der Natur vorkommende Guanidinderivat:

Kreatin (Methylguanidinessigsäure), $C_4H_9N_3O_2$ oder $NH_2.C(NH).N(CH_3).CH_2.CO_2H$. Es kommt im Muskelsafte der Pflanzenfresser vor, krystallisiert in wasserhellen rhombischen Säulen mit einem Molekül H_2O, das bei 100° entweicht, besitzt einen bitter salzigen Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und hat schwach basische Eigenschaften.

Mit verdünnten Säuren erhitzt, spaltet es die Elemente des Wassers ab und liefert

Kreatinin, $C(NH)<\begin{matrix}NH \\ N(CH_3).CH_2.CO\end{matrix}$ oder $C_4H_7N_3O$.

Das Kreatinin kommt im Harn und in den Muskeln der Menschen, Pferde, Hunde etc. vor, krystallisiert in rhombischen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich, reagiert alkalisch und besitzt stark basische Eigenschaften. Charakteristisch ist eine schwer lösliche Verbindung, welche es mit Chlorzink bildet: $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$.

Kocht man Kreatin mit verdünnten Alkalien, so zerfällt es in Methylglycocoll, $NH(CH_3).CH_2.CO_2H$, und Harnstoff, welcher seinerseits in Kohlensäure und Ammoniak sich zerlegt.

In gleicher Weise ein Zersetzungsprodukt des Kreatins ist das Methyluramin oder Methylguanidin, $C_2H_7N_3$, oder $NH_2.C(NH).NHCH_3$, eine zerfliessliche, stark basische Substanz.

Erhitzt man ein fettsaures Salz des Guanidins, so entweicht Wasser und Ammoniak, und es entstehen die **Guanamine**, z. B. entsteht aus ameisensaurem Guanidin das Formoguanamin, $C_3H_5N_5$ oder $HC\begin{matrix}<N=C(NH_2)\\<N-C(NH_2)\end{matrix}>N$, aus essigsaurem Guanidin das Acetguanamin, $C_4H_7N_5 = CH_3.C\begin{matrix}<N=C(NH_2)\\<N-C(NH_2)\end{matrix}>N$, feste, hochschmelzende Substanzen, welche gleiche Konstitution mit den Cyanurverbindungen besitzen (s. später).

Wie oben erwähnt, werden die Amide durch Phosphorpentachlorid in die sog. Amidchloride, $R.CCl_2.NH_2$, übergeführt, indem der Sauerstoff der Amide durch 2 Cl ausgetauscht wird. Diese Amidchloride sind äusserst unbeständige Verbindungen. Durch Wasser werden sie sofort in Amide zurückverwandelt. Auch in trockenem Zustande spalten sie sofort Salzsäure ab und verwandeln sich zunächst in Imidchloride, $R.CCl=NH$, schliesslich in Nitrile, $R.C\equiv N$. Nur wenn die beiden H des NH_2 im Amid durch Alkyle ersetzt sind, sind die Amidchloride etwas beständiger, z. B. $CH_3.CCl_2.N(C_2H_5)_2$. In gleicher Weise ist bei den einfach alkylierten Säureamiden das Imidchlorid etwas beständiger. Auch die Imidchloride werden durch Wasser sofort in Amide, durch Schwefelwasserstoff in Thiamide, $RCSNH_2$, durch Ammoniak und Aminbasen in Amidine verwandelt.

Die **Thiamide**, $RCS.NH_2$ entstehen durch Vereinigung der Nitrile mit Schwefelwasserstoff und sind feste, leicht zersetzbare Verbindungen.

Imine, Imide, Nitrile.

Die von den Aldehyden sich ableitenden Imine, $R.CH=NH$, sind nur in wenigen Gliedern bekannt. Wie oben S. 51 erwähnt ist, verbinden sich die Aldehyde mit Ammoniak zu Aldehydammoniak: $R.CHO + NH_3 = R.CH(OH).NH_2$.

Aus diesen Aldehydammoniaken kann durch Abspaltung von Wasser nur in seltenen Fällen das Imin gewonnen werden, so

aus dem Chloralammoniak, $CCl_3.CHOH.NH_2$, aus welchem Chloralimin oder Chloralimid, $CCl_3.CH{=}NH$, erhalten worden ist, welches freilich sofort sich zu zwei trimolekularen Imiden, $(CCl_3CHNH)_3$, polymerisiert. Mit Silbernitrat liefern aber die Aldehyde leicht zersetzliche krystallinische Verbindungen, welche als Verbindungen von Imiden mit Silbernitrat betrachtet werden können. So entsteht z. B. auf Zusatz von Silbernitrat zu mit Ammoniak versetztem Acetaldehyd ein krystallinischer weisser Niederschlag $(CH_3CHNH)_2.AgNO_3$, der beim Erwärmen unter Abscheiden von metallischem Silber sich zersetzt.

Dagegen liefern die Aldehyde mit primären Aminbasen sehr leicht die alkylierten Imine, z. B. $CH_3.CH{=}NC_2H_5$, welche durch Säuren in die Aldehyde und Amine wieder zerfallen.

Imine, bei denen das NH mit zwei Kohlenstoffatomen des zweiwertigen Radikals verbunden ist, z. B. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$ Aethylenimin, werden wir später bei den entsprechenden mehrwertigen Alkoholen abhandeln.

Imine, welche von Ketonen sich ableiten, z. B. $(CH_3)_2.C{=}NH$, sind nicht bekannt. Durch Ammoniak erleiden die Ketone eigentümliche Kondensationen. So liefert das Aceton mit Ammoniak Diacetonamin, $C_6H_{13}NO = (CH_3)_2.C(NH_2).CH_2.CO.CH_3$, und Triacetonamin, $C_9H_{17}NO = (CH_3)_2.\underbrace{C{-}CH_2.CO.CH_2.C}_{NH}(CH_3)_2$, indem das Aceton zunächst in Acetol, $(CH_3)_2.COH.CH_2CO.CH_3$ (s. S. 58) sich verwandelt, welches sein OH gegen NH_2 austauscht und noch weiter sich kondensiert.

Leichter entstehen die Imide zweiwertiger Säuren, welche erst bei diesen letzteren besprochen werden sollen, z. B. aus der Bernsteinsäure $\begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix}$ das Succinimid $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NH$. Das wichtigste Imid ist das der Kohlensäure, $CO{=}NH$, welches Cyansäure heisst und noch wichtiger das Imid des Kohlenoxyds, $C{=}NH$, welches nicht nur gleich zusammengesetzt, sondern identisch ist mit dem Nitril der Ameisensäure, $CH{\equiv}N$, mit der Blausäure.

Blausäure, Cyanwasserstoffsäure *(Acidum hydrocyanatum)*, CNH oder CyH, kommt in freiem Zustande in einigen tropischen Pflanzen vor.*) Sie ist ferner das Zersetzungsprodukt einiger hoch konstituierter Verbindungen, welche in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen und Pfirsichen, den Blüten und Blättern der Amygdaleen etc. vorkommen.

---

*) So enthält der in Java einheimische Baum *Pangium edule* in den frischen Blättern etwa 0,34 Proz. Blausäure.

Sie ist zuerst aus dem „Berliner Blau“ dargestellt worden und hat den Namen Blausäure erhalten, wie das aus dem Kochsalze dargestellte HCl als Salzsäure bezeichnet worden ist. Man hat noch weiter das CHN oder H(CN) dem HCl an die Seite gestellt, weil das H nicht nur durch Metalle, sondern auch durch Radikale leicht ersetzbar ist, hat der Atomgruppe CN den von κυάνεος (blau) hergeleiteten Namen Cyan gegeben, schreibt sie zuweilen Cy und bezeichnet die Verbindungen, welche die Gruppe CN enthalten, als Cyanverbindungen, und die Säure HCN selbst als Cyanwasserstoffsäure.

Die Kaliumverbindung KCN 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: $2CHO_2(NH_4) = CN(NH_4) + CO + 3H_2O$. Ferner bildet sich Cyannatrium, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe mit Natrium erhitzt werden. (Qualitative Reaktion auf Stickstoff.) Endlich entsteht die Ammoniumverbindung der Blausäure, wenn zu einer Mischung von Chloroform und alkoholischem Ammoniak Kaliumhydroxyd gesetzt wird:

$$CHCl_3 + NH_3 + 4KHO = CNK + 3KCl + 4\,H_2O.$$

Dargestellt wird sie durch Kochen des gelben Blutlaugensalzes, $K_4Fe(CN)_6$, mit verdünnter Schwefelsäure.

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, wenn sie nicht vollkommen rein ist, 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, mit Aldehyden und Ketonen zu Cyanhydrinen, z. B.

$$CH_3.CHO + HCN = CH_3.CHOH.CN$$

und mit Wasserstoff *in statu nascendi* zu Methylamin

$$CNH + 4H = CH_3.NH_2.$$

Die kleinsten Mengen Blausäure erkennt man daran, dass sie nach Zusatz von Natronlauge mit Eisensulfat und etwas Eisenchlorid versetzt beim Ansäuern mit Salzsäure einen tiefblauen Niederschlag (Berliner Blau) liefert.

Obwohl die Blausäure Lakmuspapier kaum rötet, 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 darstellt. Es krystallisiert in Würfeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Seine wässerige Lösung zersetzt sich schnell zu ameisensaurem Kalium und Ammoniak und einer braunen amorphen Masse: $CNK + 2H_2O = CHKO_2 + NH_3$.

Die in der Luft enthaltene Kohlensäure macht aus dem Cyankalium 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 in sehr hoher Temperatur verflüchtigt werden; bei Gegenwart von Luft aber, schneller durch Metalloxyde, wird es beim Erhitzen in cyansaures Kalium umgewandelt ($CNK + O = CNOK$), mit Schwefel oder Schwefelmetallen erhitzt, giebt es Sulfocyankalium: $CNK + S = CNSK$. Durch sein Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, ist es ein starkes Reduktionsmittel. (Es findet in den Gewerben vielfach Anwendung.)

Cyanammonium, $CN(NH_4)$, wird aus Cyankalium mittels Chlorammonium dargestellt, sublimiert bei 36° und ist äusserst giftig.

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

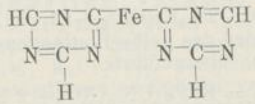
Cyansilber, CNAg, durch Fällen von Cyankalium mittels Silbernitrat darstellbar, ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, löslich in überschüssigem Cyankalium, damit eine schön krystallisierende Doppelverbindung, CNAgCNK, bildend. Man benutzt dieses Doppelsalz zur galvanischen Versilberung, wie das Cyandoppelsalz des Goldes zur Vergoldung, das des Nickels zur Vernickelung.

Wie das Silber, bilden nämlich alle Schwermetalle (mit Ausnahme des Quecksilbers) in Wasser unlösliche Cyanide, jedoch mit Cyankalium in Wasser leicht lösliche Doppelcyanide, sodass sich diese Cyanide in einer Cyankaliumlösung leicht lösen. Die meisten dieser Doppelsalze werden durch Säuren unter Abscheidung des unlöslichen Metallcyanids und Bildung freier Blausäure und des der zugesetzten Säure entsprechenden Kaliumsalzes zersetzt, z. B.

$$AgCN.KCN + HNO_3 = AgCN + HCN + KNO_3.$$

Ganz anders verhalten sich die Cyanide des Eisens (und Mangans, Chroms, Kobalts).

Bringt man eine Lösung von Kaliumcyanid mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. mit Eisensulfatlösung zusammen, so entsteht eine eigentümliche Verbindung von Eisencyanür und Kaliumcyanid $Fe(CN)_2 + 4KCN$, welche kein Doppelsalz der beiden Cyanide ist; denn durch starke Säuren wird sie in der Weise zerlegt, dass an Stelle der 4K Wasserstoff tritt, ohne dass die sechs Cyangruppen voneinander und vom Eisen sich trennen. Man schreibt deshalb die Verbindung $K_4Fe(CN)_6$, betrachtet sie als das Kaliumsalz einer eigentümlichen Säure $H_4Fe(CN)_6$, in welcher die 4H durch alle Metalle und durch Alkyle ersetzt werden können. Das vierwertige Radikal $Fe(CN)_6$ hat man Ferrocyan genannt. Die Konstitution der Säure ist



Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, *Kalium ferrocyanatum flavum*, $K_4Fe(CN)_6$ oder K_4Cfy, bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Cyanverbindungen.

Man bereitet es durch Zusammenschmelzen von rohem Kaliumcarbonat mit tierischen Abfällen (Horn, Leder, Blut etc.) und Eisenabfällen in eisernen Gefässen und Auslaugen der erkalteten Schmelze. Durch das Schmelzen der genannten Stoffe wird vorerst durch den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der tierischen Abfälle Cyankalium und durch den Schwefelgehalt derselben Schwefeleisen gebildet und diese werden dann durch das Auflösen in Wasser in gelbes Blutlaugensalz und Schwefelkalium umgewandelt:

$$FeS + 6KCN = K_4Fe(CN)_6 + K_2S.$$

Das Ferrocyankalium krystallisiert in gelben quadratischen Prismen mit 3 Molekülen Wasser; $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, ist luftbeständig, in 4 Teilen Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Es ist nicht giftig. Bei 100° verliert es langsam seinen Wassergehalt und wird weiss, gewinnt aber, an der Luft liegend, nach und nach sein Krystallwasser und seine Farbe wieder. Bei einer der Rotglut nahen Temperatur schmilzt es und zersetzt sich in Cyankalium, Kohle, Eisen und Stickstoff: $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + 2C + Fe + N_2$.

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

$$K_4Fe(CN)_6 + 6\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = 2\,K_2SO_4 + FeSO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,CO.$$

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

$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + K_2Fe_2(CN)_6 + 6\,CNH.$$

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

$$CHN + H_2O = CO + NH_3.$$

Durch oxydierende Mittel (Chlor in wässeriger Lösung) werden zwei Molekülen Ferrocyankalium zwei Atome Kalium entzogen, und es wird Ferricyankalium oder rotes Blutlaugensalz gebildet: $2\,K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2\,KCl + K_6Fe_2(CN)_{12}$; durch Salpetersäure wird das gelbe Blutlaugensalz in Nitroprussidkalium, $K_2Fe(CN)_5(NO)$, übergeführt:

$$K_4Fe(CN)_6 + 3\,HNO_3 = K_2Fe(CN)_5(NO) + 2\,KNO_3 + CO_2 + NH_3.$$

Auf Zusatz konzentrierter Salzsäure erhält man aus dem Ferrocyankalium die **Ferrocyanwasserstoffsäure,** $H_4Fe(CN)_6$, in langen, weissen Nadeln. Sie ist eine starke Säure, welche an der Luft durch Bildung von Berliner Blau sich rasch bläut.

Berliner Blau, Ferrocyaneisen, $(Fe_2)_2[Fe(CN)_6]_3$, Ferrieisencyanür, entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid zu irgend einem löslichen Ferrocyansalze als tiefblauer Niederschlag, welcher in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist und zur Erkennung des Blutlaugensalzes benutzt werden kann. Da aber alle Cyanverbindungen leicht in Blutlaugensalz übergeführt werden können (durch Erwärmen mit Kaliumhydroxyd und Eisensulfat), so dient die Erzeugung des Berliner Blau als Erkennungsmittel für sie ganz allgemein.

Setzt man Eisenchlorid zu überschüssigem Ferrocyankalium, so erhält man einen tiefblauen Niederschlag, welcher aus Ferrocyaneisen und Ferrocyankalium besteht und in reinem Wasser (nicht in Salzlösungen) mit blauer Farbe löslich ist: lösliches Berliner Blau. — Mit Eisenoxydulsalzen geben lösliche Ferrocyanverbindungen einen weissen Niederschlag, der an der Luft (durch Oxydation) sich rasch bläut. Mit Kupfersalzen geben dieselben einen rotbraunen, ebenfalls charakteristischen Niederschlag: Ferrocyankupfer, $Cu_2Fe(CN)_6$.

Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, $K_6Fe_2Cy_{12}$, durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung des

gelben Blutlaugensalzes zu erhalten, bildet tiefrote, leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Säulen. Mit Eisenoxydulsalzen giebt es einen dem Berliner Blau sehr ähnlichen tiefblauen Niederschlag, mit Eisenoxydsalzen aber keine Fällung, sondern braune Färbung.

Durch Säuren entsteht aus dem Ferricyankalium

Ferricyanwasserstoffsäure, $H_6Fe_2Cy_{12}$, 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**, $Na_2FeCy_5(NO)$, welches in rubinroten, rhombischen Säulen krystallisiert. Die löslichen Nitroprussidverbindungen sind ein empfindliches Reagens auf die Lösungen der Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden, welche damit eine schnell verschwindende purpurrote Färbung erzeugen.

Den Blutlaugensalzen entspricht eine Reihe von Verbindungen, in welchen das Eisen durch Mangan, Chrom und Kobalt ersetzt ist.

Manganocyankalium, $K_4MnCy_6 + 3H_2O$, tiefblaue quadratische Tafeln, Manganicyankalium, $K_6Mn_2Cy_{12}$, tiefrote rhombische Prismen, beide Salze ziemlich leicht zersetzbar. Chromicyankalium, $K_6Cr_2Cy_{12}$, hellgelbe Prismen, ebenfalls leicht zersetzbar. Beständiger sind **Cobalticyankalium**, $K_6Co_2Cy_{12}$, gelbe Prismen, und **Cobalticyanwasserstoffsäure**, $H_6Co_2Cy_{12}$, weisse, faserige Krystalle.

In der Cyanwasserstoffsäure, CNH, kann das H durch Halogen, Chlor, Brom, Jod ersetzt sein:

Cyanchlorid, CNCl, wird erhalten, wenn man Chlor auf Cyanquecksilber in der Kälte (-7^0) einwirken lässt. Farblose, bei $+15^0$ siedende Flüssigkeit. In nicht ganz reinem Zustande geht es bald in festes Chlorcyan über.

Cyanurchlorid, $C_3N_3Cl_3$, aus dem vorigen oder durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure in direktem Sonnenlichte zu erhalten, schmilzt bei 145^0 und siedet bei 190^0.

Durch Brom wird Cyanquecksilber in **Bromcyan**, CNBr, (bei 60^0 siedender, fester Körper), durch Jod in **Jodcyan**, CNJ, feine weisse Nadeln, die bei 45^0 sublimieren und durchdringend riechen) übergeführt.

In diesen Cyanverbindungen kann das Halogen sehr leicht gegen andere einwertige Atomgruppen ausgetauscht werden.

Alkylderivate der Blausäure.

Wie oben erwähnt, kann die Blausäure betrachtet werden a. als Imid des Kohlenoxyds: (aus C=O wird C=NH) oder b. als Nitril der Ameisensäure: (aus $CH(OH)_3$ wird CH≡N). Im ersten Falle ist der Wasserstoff mit dem Stickstoff, im zweiten Falle mit dem Kohlenstoff verbunden. Die Blau-

säure selbst und namentlich ihre Salze scheinen hauptsächlich die ersterwähnte Konstitution zu besitzen. Da es jedoch nur eine Verbindung HCN giebt, gleichgültig nach welcher Methode sie dargestellt wird, sodass also bei der Entstehung die eine Modifikation in die andere übergeht, lässt sich nicht entscheiden, welche Formel der Blausäure eigentlich zukommt. Anders ist es mit den Alkylderivaten, also den Estern der Blausäure. Sobald das H der Blausäure durch organische Radikale ersetzt wird, können zwei isomere Verbindungen erhalten werden, bei welchen in der einen der Kohlenstoff des Radikals 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. $H_3C.CN$ Acetonitril (Nitril der Essigsäure) oder Methylcyanid, die zweite Klasse als **Carbylamine** oder **Isocyanide**, z. B. $H_3C.NC$ Methylcarbylamin oder Methylisocyanid.

Die Nitrile unterscheiden sich sehr wesentlich von den Carbylaminen. Abgesehen von der Verschiedenheit in Kochpunkt und specifischem Gewicht sind die Nitrile ätherisch riechende Flüssigkeiten, während die Carbylamine höchst unangenehm riechende Flüssigkeiten sind. Beide entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung von Cyankalium oder einem anderen Cyanmetall auf die Alkylchloride, -bromide oder -jodide oder auf die alkylschwefelsauren Salze, z. B.

$$C_2H_5Cl + KCN = C_2H_5CN + KCl.$$

Dagegen erhält man ausschliesslich 1) das Nitril durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Säureamid, z. B. $C_3H_7.CO.NH_2$, Buttersäureamid, giebt $C_3H_7.CN$, Propylcyanid oder Butyronitril, neben H_2O. Auch durch Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentasulfid auf die Säureamide entstehen die Nitrile, ferner durch Erhitzen der Aldoxime mit Essigsäureanhydrid (z. B. $CH_3.CH{=}NOH$ giebt $CH_3.CN + H_2O$), endlich durch Vereinigung von Blausäure mit manchen ungesättigten Verbindungen und mit Aldehyden und Ketonen.

2) Die Carbylamine entstehen durch Einwirkung von Chloroform auf primäre Aminbasen bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, z. B. $C_2H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = C_2H_5NC + 3KCl + 3H_2O$. Als Derivate des Kohlenoxyds vereinigen sie sich mit Salzsäure, Brom und Jodwasserstoff und werden durch Quecksilberoxyd zu Isocyansäureestern, RN:CO, oxydiert.

Nitrile und Carbylamine werden durch Säuren und durch Alkalien in der Weise zersetzt, dass durch Aufnahme der Elemente des Wassers der Kohlenstoff des CN sich vom Stickstoff trennt. Hierbei bleibt im ersten Fall das Alkyl mit dem Kohlenstoff, im zweiten Fall mit dem Stickstoff des CN verbunden; z. B.

$$C_2H_5.C{\equiv}N + 2HHO \text{ giebt } C_2H_5.COOH + NH_3$$
$$C_2H_5.N{=}C + 2HHO \text{ giebt } C_2H_5NH_2 + CH_2O_2$$

d. h. man erhält aus dem Aethylcyanid oder Propionitril Propionsäure neben Ammoniak, aus dem Aethylcarbylamin dagegen Aethylamin neben Ameisensäure.

Methylcarbylamin, CH_3NC, siedet bei 59°, Aethylcarbylamin, C_2H_5NC, siedet bei 79°.

Methylcyanid, Acetonitril, $CH_3.CN$, ätherisch riechende, bei 82° siedende Flüssigkeit, **Aethylcyanid**, Propionitril, C_2H_5CN, siedet bei 98°, Butyronitril, $CH_3.CH_2.CH_2.CN$, siedet bei 118°, Isobutyronitril, $CH_3.CH(CN).CH_3$, bei 107°.

Die Nitrile zeigen noch folgende Reaktionen 1) durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie in die Säureamide, 2) durch Schwefelwasserstoff in Thiamide übergeführt; z. B. $C_2H_5.CN + H_2O = C_2H_5.CO.NH_2$; $C_2H_5CN + H_2S = C_2H_5.CS.NH_2$; 3) mit Fettsäuren liefern sie sekundäre, mit Fettsäureanhydriden tertiäre Säureamide; 4) mit Hydroxylamin vereinigen sie sich zu Amidoximen, z. B. $C_2H_5CN + NH_2OH = C_2H_5.C\begin{cases}NH_2\\N.OH\end{cases}$; 5) mit Ammoniak zu Amidinen, z. B. $C_2H_5CN + NH_3 = C_2H_5.C\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}$; 6) mit Alkoholen und Salzsäure zu Imidoäthern, z. B. $C_2H_5.CN + C_2H_5OH + HCl = C_2H_5.C\begin{cases}NH.HCl\\OC_2H_5\end{cases}$; endlich werden sie 7) durch nascierenden Wasserstoff zu Aminbasen reduziert, z.B. $C_2H_5CN + 4H = C_2H_5CH_2.NH_2$. Alle diese Umänderungen beruhen darauf, dass der an den Kohlenstoff dreifach gebundene Stickstoff sich bis zur einfachen Bindung loslöst: aus $R.C{\equiv}N$ wird $R.C\overset{-}{\ }N$. Dadurch erhält sowohl der Kohlenstoff als auch der Stickstoff zwei Anziehungskräfte, die durch andere Elemente oder Radikale neutralisiert werden.

Durch Natrium erleiden die Cyanide eine eigentümliche Polymerisation. Entweder treten je zwei Moleküle zusammen, sodass das Nitril einer komplizierteren Verbindung entsteht, z. B. $CH_3.CN$ giebt $CH_3.C(NH).CH_2.CN$, oder es treten drei Moleküle zusammen, und es entsteht eine sog. Kyanverbindung, d. i. Amidopyrimidin (s. später). Aus CH_3CN entsteht $CH_3.C\begin{cases}N{=}C.CH_3\\N{-}C.NH_2\end{cases}CH$ Kyanmethin oder Dimethylamidopyrimidin.

Leitet man gut getrocknetes Salzsäuregas in mit einem Alkohol versetztes Nitril, so entsteht das salzsaure Salz des betreffenden **Imidoäthers**, z. B. $CH_3.CN + C_2H_5OH + HCl = CH_3.C(NH).OC_2H_5.HCl$. Diese Salze sind meist gut krystallisierende Verbindungen, welche durch Wasser in den Säureester und Salmiak zersetzt werden: $CH_3C(NH).OC_2H_5HCl + H_2O = CH_3.COOC_2H_5 + NH_4Cl$, und beim Erwärmen in Alkylchlorid und Säureamid zerfallen: $CH_3.C(NH).OC_2H_5.HCl = CH_3.CONH_2 + C_2H_5Cl$. Die aus den salzsauren Salzen durch Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzten Imidoäther sind basisch reagierende, in Wasser meist nicht lösliche, eigentümlich riechende Flüssigkeiten, welche den alkylierten Säureamiden isomer sind: (z. B. $CH_3.C(NH).OC_2H_5$ isomer $CH_3.CO.NHC_2H_5$) und sich wesentlich von denselben unterscheiden. Durch Ammoniak oder primäre oder sekundäre Aminbasen werden die Imidoäther in Amidine übergeführt; z. B.

$$CH_3C(NH).OC_2H_5 + NH_3 = CH_3.C(NH).NH_2 + C_2H_6O.$$

Die **Amidine**, $R.C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}$, welche zunächst als Salze erhalten werden, sind starke Basen, welche in freiem Zustande sehr unbeständig sind und leicht in Ammoniak und Nitril bezw. Säureamid zerfallen. Nur wenn der an den beiden Stickstoffatomen befindliche Wasserstoff wenigstens teilweise durch Alkyl ersetzt ist, sind die Amidine auch in freiem Zustande beständig.

Cyansäure und Sulfocyansäure.

Es giebt eine grosse Zahl von Verbindungen, welche von der Blausäure und ihren Alkylderivaten durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoff- oder Schwefelatom sich unterscheiden, z. B. KCN, KCNO, KCNS; $CH_3.CN$, CH_3CNO, CH_3CNS. Man bezeichnet dieselben mit dem gemeinschaftlichen Namen Cyansäure- und Sulfocyansäureverbindungen. Aber diese Vereinigung mit Sauerstoff oder Schwefel kann in mehrfacher Weise erfolgen. Aus dem Nitril der Ameisensäure, $H.C{\equiv}N$, müsste durch die erfolgende Oxydation $HO.C{\equiv}N$, durch die Aufnahme von Schwefel $HS.C{\equiv}N$ entstehen, d. h. der Wasserstoff in Hydroxyl bezw. HS umgewandelt werden. Die von der Säure $HO.C{\equiv}N$ durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metalle oder Radikale sich herleitenden Verbindungen würden die wahren Cyansäureverbindungen sein. Sie sind nicht bekannt, während die denselben entsprechenden Sulfocyansäureverbindungen, $RS.CN$, leicht darstellbar sind.

Dagegen müsste aus dem Imid des Kohlenoxyds, $C{=}N{-}H$, durch Hinzutreten von Sauerstoff das Imid der

Kohlensäure, O=C=N—H, entstehen, durch Hinzutreten von Schwefel das Thioimid, S=C=NH, (gerade so wie das Kohlenoxyd selbst zu Kohlensäure sich oxydiert: aus C=O entsteht O=C=O $= CO_2$). Die von der Säure O=C=N—H sich herleitenden Verbindungen werden als Isocyansäureverbindungen bezeichnet, die von der Säure SC=NH sich herleitenden als Isosulfocyansäureverbindungen oder Senföle.

Es giebt noch eine zweite Möglichkeit der Oxydation des Imids des Kohlenoxyds, nämlich der Uebergang des H in OH, so dass die Verbindung C=N.OH resultiert.

Man bezeichnet die Verbindung CO.NH als Cyansäure. Wir kennen nur eine Cyansäure, welche wahrscheinlich die Konstitution O=C=NH besitzt. Ebenso kennen wir nur eine Reihe von Salzen der Cyansäure. Von Estern kennen wir nur die Isocyansäureester.

In gleicher Weise kennen wir nur eine Sulfocyansäure und nur eine Reihe von Salzen derselben. Dagegen sind die Sulfocyansäureester und die Isosulfocyansäureester bekannt.

Endlich kennen wir, wenigstens in wässeriger Lösung, die Verbindung C=N.OH und Salze derselben. Sie heisst Knallsäure.

Cyansäure, CONH, ist ein unter 0° sich verdichtendes Gas von stechendem Geruch, das mit Wasser sich schnell zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt: $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Sie verwandelt sich sehr leicht in eine polymere, feste porzellanartige Masse: Cyamelid. Man stellt sie durch Erhitzen der Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3$, dar.

Cyansaures Kalium, Kaliumcyanat, CONK, durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige, Pb_3O_4, zu erhalten, krystallisiert in dicken kurzen Nadeln oder Blättchen und wird durch Wasser leicht in Kaliumcarbonat und Ammoniak zersetzt: $CONK + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$.

Cyansaures Ammonium, $CON(NH_4)$, durch Zusammenleiten von Cyansäuregas und Ammoniakgas zu erhalten, setzt sich beim Erwärmen mit Wasser in Harnstoff um: $CON.NH_4 = CO(NH_2)_2$.

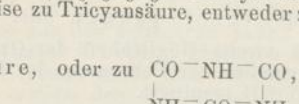
Die **Isocyansäureester**, CO.NR, entstehen durch Erwärmen von alkylschwefelsauren Salzen mit Kaliumcyanat oder von Alkyljodiden mit Silbercyanat neben Cyanursäureestern. Es sind unzersetzt siedende, höchst stechend riechende Flüssigkeiten, welche beim Kochen mit Kalilauge in Kohlensäure und Amin sich zersetzen: z. B. $C_2H_5N.CO + H_2O = C_2H_5NH_2 + CO_2$, mit Ammoniak und Aminbasen zu substituierten Harnstoffen sich ver-

einigen, z. B. $C_2H_5NCO + NH_3 = C_2H_5NH.CO.NH_2$; $C_2H_5N.CO + CH_3NH_2 = C_2H_5NH.CO.NHCH_3$.

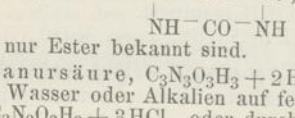
Methylisocyanat, $CH_3N.CO$, siedet bei 44°, Aethylisocyanat, $C_2H_5N.CO$ bei 60°.

Die Isocyansäureester polymerisieren sich allmählich zu Cyanursäureestern.

Cyanursäure, $C_3O_3N_3H_3$. Die Cyansäure polymerisiert sich in zweierlei Weise zu Tricyansäure, entweder zu



Cyanursäure, oder zu



Isocyanursäure, von welcher nur Ester bekannt sind.

Die Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien auf festes Chlorcyan: $C_3N_3Cl_3 + 3HOH = C_3N_3O_3H_3 + 3HCl$, oder durch Erhitzen von Harnstoff mit Salzsäuregas, und krystallisiert in rhombischen Prismen, die ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure.

Ihre Ester entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cyanurchlorid und sind feste geruchlose Substanzen.

Der Methylester, $C_3N_3(OCH_3)_3$, schmilzt bei 135°, der Aethylester, $C_3N_3(OC_2H_5)_3$, bei 29°.

Die Isocyanursäureester entstehen beim Aufbewahren der Isocyansäureester und sind ebenfalls feste Substanzen.

Der Methylester, $C_3O_3(NCH_3)_3$, schmilzt bei 176°, der Aethylester, $(C_3O_3(NC_2H_5)_3$, bei 95°.

Beim Kochen mit Kalilauge zerfallen die Cyanursäureester in Alkohol und Cyanursäure, die Isocyanursäureester in Kohlensäure und primäre Amine.

Sulfocyansäure, Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure, CSNH, ölige, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sehr leicht in Blausäure und Persulfocyansäure, $C_2N_2H_2S_3$, zerfällt. Ihre in Wasser löslichen Salze geben, ebenso wie die freie Säure selbst, mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung, daher der Name Rhodansalze.

Sulfocyankalium, Rhodankalium, CSNK, durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Schwefel zu erhalten, krystallisiert in dem Salpeter ähnlichen Säulen, ist zerfliesslich und in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung sehr leicht löslich. Durch Eisenchlorid färbt es sich selbst in verdünntester Lösung rot.

Sulfocyanammonium, Rhodanammonium, $CSN(NH_4)$, wird aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak dargestellt:

$$CS_2 + 2\,NH_3 = CSN(NH_4) + H_2S.$$

Farblose, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Im Oelbad auf 160° erhitzt, setzt es sich zum Teil in Schwefelharnstoff, beim Erhitzen auf 180° in sulfocyansaures Guanidin um (s. S. 96.)

Die Ester der Sulfocyansäure werden durch Erhitzen von Sulfocyankalium mit Alkylhalogenen oder schwefelsaurem Kalium dargestellt und sind in Wasser unlösliche, lauchartig riechende Flüssigkeiten. Durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure werden sie in Blausäure und Mercaptan zerlegt, durch Erhitzen auf 180—190° zum Teil in die isomeren Senföle umgelagert.

Rhodanmethyl, $CH_3S.CN$, siedet bei 133°, **Rhodanäthyl**, $C_2H_5S.CN$, bei 142°, **Rhodanallyl**, $C_3H_5S.CN$, siedet, indem es sich in Senföl umwandelt, bei 161°.

Die **Senföle**, d. h. die Ester der unbekannten Isosulfocyansäure, CS.NH, entstehen 1) durch Umlagerung aus den Sulfocyanestern, 2) durch Zersetzen der aus Schwefelkohlenstoff und Aminbasen sich bildenden alkyldithiocarbaminsauren Amine mit Quecksilberchlorid oder Eisenchlorid; z. B.

$$2\,C_2H_5NH_2 + CS_2 = CS\begin{cases} SH.NH_2C_2H_5 \\ NHC_2H_5 \end{cases} = CS.NC_2H_5 + H_2S + NH_2C_2H_5.$$

Es sind farblose, stechend riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die durch Zink und Schwefelsäure in Methylensulfid und Amin, durch Säuren in Kohlenoxysulfid und Amin zerfallen:

$$C_2H_5NCS + 4H = C_2H_5NH_2 + CH_2S,$$
$$C_2H_5NCS + H_2O = C_2H_5NH_2 + COS.$$

Sie vereinigen sich mit Ammoniak und Aminbasen zu alkylierten Thioharnstoffen:

$$C_2H_5NCS + NH_3 = C_2H_5NH.CS.NH_2.$$

Methylsenföl, $CH_3N.CS$, schmilzt bei 34° und siedet bei 119°, Aethylsenföl, $C_2H_5N.CS$, siedet bei 133°, Propylsenföl, $C_3H_7N.CS$ bei 153°. Das wichtigste Glied der Klasse ist **Allylsenföl, Senföl** *par excellence*, $C_3H_5N.CS$. Es bildet sich, sobald die schwarzen Senfsamen mit Wasser befeuchtet werden; fertig gebildet kommt es in der Natur nicht vor, es entsteht erst durch einen eigentümlichen Gärungsprozess aus dem im Samen vorkommenden „myronsauren Kalium". Man befreit die schwarzen Senfsamen durch Pressen von fettem Oel, benetzt sie mit Wasser, lässt sie feucht stehen und destilliert

sie mit Wasser. Man kann das Senföl auch aus Allylchlorid oder Allyljodid und Sulfocyankalium darstellen. Es ist eine farblose, bei 148° 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 Allylthioharnstoff oder Thiosinamin, $C_3H_5NH.CS.NH_2$, übergeführt, beim Erwärmen mit Bleioxyd erzeugt es Diallylharnstoff oder Sinapolin, $(C_3H_5NH)_2CO$.

Sulfocyanursäure, Thiocyanursäure, $C_3N_3S_3H_3$, entsteht beim Erhitzen von Cyanurchlorid, $C_3N_3Cl_3$, mit Natriumsulfid, Na_2S, und ist ein gelbes, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Ihre Ester entstehen durch Einwirkung von Natriummercaptid auf Cyanurchlorid und sind feste gelbe Stoffe, die beim Erhitzen mit Salzsäure in Cyanursäure und Mercaptan, beim Erhitzen mit Ammoniak in Melamin, $C_3N_3(NH_2)_3$, zersetzt werden.

Cyanamid, $CN_2H_2 = CN.NH_2$ oder auch $NH{=}C{=}NH$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcyan und ist ein bei 40° schmelzender Körper, welcher, auf 150° erhitzt, in das trimolekulare Cyanuramid, $C_3N_3(NH_2)_3$, oder Melamin übergeht. Zwischen dem Melamin, $(CN)_3(NH_2)_3$, und der Cyanursäure, $(CN)_3(OH)_3$ steht das Ammelin, $(CN)_3(NH_2)_2OH$, und das Ammelid $C_3N_3(NH_2)(OH)_2$, beide durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Melamin zu erhalten.

Cyan, $CN.CN$ oder C_2N_2, das Nitril der Oxalsäure, $CO_2H.CO_2H$, wird durch Erhitzen von Quecksilbercyanid oder Silbercyanid dargestellt, findet sich in den Hochofengasen und entsteht auch beim Erhitzen von oxalsaurem Ammonium, $C_2O_4(NH_4)_2$, oder Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, mit Phosphorsäureanhydrid:

$$1)\ C_2O_4(NH_4)_2 - 4H_2O = C_2N_2,\quad 2)\ C_2O_2(NH_2)_2 - 2H_2O = C_2N_2.$$

Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich bei —25° zu einer Flüssigkeit kondensiert, ist entzündlich und brennt mit roter Flamme.

In wässeriger Lösung zersetzt es sich schnell, indem zugleich eine braune, amorphe Masse, die Azulmsäure, $C_4N_5H_5O$, sich ausscheidet, in kohlensaures, cyansaures und oxalsaures Ammonium.

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

Schliesslich sei noch erwähnt die hierher gehörende

Knallsäure, $C{=}N(OH)$, welche nur in Lösung bekannt ist. Ihr Quecksilbersalz, **Knallquecksilber**, $(CNO)_2Hg$,

entsteht durch Zusatz von Alkohol zu in Salpetersäure gelöstem Quecksilber und scheidet sich in farblosen, beim Stosse heftig explodierenden Prismen ab. Es findet zur Darstellung von Zündhütchen Anwendung. In ähnlicher Weise kann man **Knallsilber** erhalten. Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium entsteht das Kaliumsalz der

Fulminursäure, $C_3N_3O_3H_3$, einer bei 145° verpuffenden Krystallmasse, von welcher viele Salze und Ester bekannt sind.

Hydrazine und Hydrazide, Hydrazone.

(Vergl. S. 86.) Vom Hydrazin, $NH_2.NH_2$, sich ableitende Alkylverbindungen waren bekannt, noch ehe das Hydrazin selbst erhalten worden war. Monalkylhydrazine, z. B. $CH_3NH.NH_2$, wurden erhalten durch Ueberführen der Alkylharnstoffe, z. B. $CH_3NH.CO.NH_2$ und $CH_3NH.CO.NHCH_3$, durch salpetrige Säure in die Nitrosoverbindungen $CH_3N.(NO).CO.NH_2$ und $CH_3N(NO).CO.N(NO).CH_3$, Reduzieren derselben zu Harnstoffhydrazinen (Carbaziden): $CH_3N(NH_2).CO.NH_2$ und $CH_3N(NH_2).CO.N(NH_2).CH_3$, und Zersetzen der letzteren durch Kochen mit Kalilauge:

$$CH_3N(NH_2).CO.NH_2 + 2KOH = CH_3NH.NH_2 + NH_3 + K_2CO_3.$$

In gleicher Weise wurden unsymmetrische Dialkylhydrazine aus sekundären Aminen, z. B. $(C_2H_5)_2NH$ durch Ueberführen in Nitrosamine und Reduzieren der letzteren bereitet.

Es sind in den niederen Gliedern unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche, wie das Hydrazin selbst alkalische Kupferoxydlösungen zu Kupferoxydul reduzieren.

Die den Amiden entsprechenden Hydrazide werden durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureestern auf Hydrazin oder auf alkylierte Hydrazine gewonnen, z. B. $C_2H_3O.NH.NH_2$, $C_2H_3O.NH.NHC_2H_5$ etc. Von grösserem Interesse sind nur die dem Harnstoff entsprechenden Hydrazinderivate der Kohlensäure, welche **Carbazide** heissen.

Semicarbazid, $NH_2.NH.CO.NH_2$, entsteht durch Erwärmen von Harnstoff mit Hydrazin, schmilzt bei 96° und verbindet sich leicht mit Aldehyden und Ketonen ebenso wie primäre Amine, z. B.

$$(CH_3)_2.CO + NH_2.NH.CO.NH_2 = (CH_3)_2.C{=}N.NH.CO.NH_2 + H_2O.$$

Carbazid, besser **Carbonhydrazid,** $NH_2.NH.CO.NH.NH_2$, entsteht durch Erwärmen von Hydrazin mit Kohlensäureester und schmilzt bei 152°. Aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat entsteht nicht diese Verbindung, sondern Hydrazodicarbonamid, $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, welches bei 244° schmilzt.

Aldehyde und Ketone liefern mit Hydrazin zunächst die Hydrazone, z. B. $CH_3.CHO + NH_2.NH_2 = CH_3.CH{=}N.NH_2 + H_2O$. Diese sind aber sehr unbeständig und zerfallen in die völlig

substituierten Azine, z. B. Acetalazin, $CH_3.CH{=}N.N{=}CH.CH_3$, Ketazin, $(CH_3)_2.C{=}N.N{=}C(CH_3)_2$.

$$2\,CH_3.CH{=}N.NH_2 = CH_3.CH{=}N.N{=}CH.CH_3 + NH_2.NH_2.$$
$$2(CH_3)_2.C{=}N.NH_2 = (CH_3)_2.C{=}N.N{=}C(CH_3)_2 + NH_2.NH_2$$

Dagegen entstehen mit alkylierten oder acylierten Hydrazinen beständige Hydrazone, z. B.

$$CH_3.CH{=}N.NHC_2H_5,\quad CH_3.CH{=}N.NHC_2H_3O.$$

Namentlich mit dem leicht zu erhaltenden, später zu besprechenden Phenylhydrazin sind in sehr grosser Zahl Hydrazine, Hydrazide und Hydrazone dargestellt worden.

Hydroxylaminderivate.

Wie oben S. 87 auseinandergesetzt ist, entstehen je zwei isomere Derivate, wenn im Hydroxylamin, $NH_2.OH$, ein oder zwei H durch Alkyle ersetzt werden; z. B. α-Methylhydroxylamin $NH_2.OCH_3$, und β-Methylhydroxylamin, $CH_3NH.OH$. Im ersten Fall ist das Alkyl mit dem Sauerstoff, im zweiten mit dem Stickstoff des Hydroxylamins verbunden. Die α-Alkylhydroxylamine sind durch Zersetzung der Alkylhydroxamsäuren (z. B. $C_6H_5CO.NH.OCH_3$) mittels Salzsäure, die β-Alkylhydroxylamine durch Reduktion der Nitroverbindungen (z. B. aus $CH_3.NO_2$) dargestellt worden. Die β-Verbindungen reduzieren alkalische Kupferlösungen. Es sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

Leichter darstellbar sind die Säurederivate des Hydroxylamins, z. B. $C_2H_3O.NHOH$. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Säurechloride, Säureamide oder Säureester, heissen **Hydroxamsäuren** und besitzen die Konstitution $CH_3.C(OH){=}N.OH$ etc. Sie sind feste Körper von säureartigem Charakter, welche die beiden Wasserstoffatome sowohl durch Alkyle als auch durch Säureradikale vertreten lassen. Die Alkylderivate der Hydroxamsäuren erhält man durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf die Salze der Hydroxamsäuren, die Säurederivate durch Einwirkung von Säurechloriden auf dieselben.

Noch leichter als die Hydroxamsäuren können die **Amidoxime** z. B. $CH_3.C(NH_2){=}N.OH$ durch Zusammenbringen von Hydroxylamin mit Nitrilen dargestellt werden:

$$C_2H_5.CN + NH_2OH = C_2H_5C(NH_2){=}NOH.$$

Sie sind unbeständige, leicht in Hydroxylamin und Säureamid zerfallende, feste Körper:

$$C_2H_5.C(NH_2){=}N.OH + H_2O = NH_2OH + C_2H_5CONH_2.$$

Am leichtesten darstellbar und von weit höherem Interesse sind die von den Aldehyden und Ketonen sich ableitenden Verbindungen, die **Aldoxime** und die **Ketoxime.** Beide entstehen durch Aufeinanderwirkung von Hydroxylamin und Aldehyden oder Ketonen, z. B. $CH_3.CHO + NH_2OH = H_2O + \underset{\text{Acetaldoxim}}{CH_3CH{=}N.OH}$

$$(CH_3)_2CO + NH_2OH = H_2O + \underset{\text{Dimethylketoxim}}{(CH_3)_2.C{=}N.OH}$$

Die Aldoxime zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspalten und in Nitril übergehen, wodurch es leicht gelingt, aus einem Aldehyd das Nitril darzustellen, z. B. $C_2H_5.CH{=}NOH = H_2O + C_2H_5CN$.

In den meisten Fällen, namentlich in den höheren Gliedern, erhält man bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf einen Aldehyd zwei verschiedene, gleich zusammengesetzte Aldoxime, von denen das eine leicht in das andere übergeführt werden kann. Man schreibt diese Isomerie der verschiedenen räumlichen Anordnung der OH-Gruppe zu und unterscheidet sie durch die Schreibweise z. B. $CH_3{-}\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}{-}H$ Synaldoxim und $CH_3{-}\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}{-}H$ Antialdoxim.

Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die Aldoxime zu Säureamiden umgelagert: $CH_3.CH{=}N.OH$ giebt $CH_3.CO.NH_2$.

Die den Aldoximen sehr ähnlichen Ketoxime werden durch Essigsäureanhydrid nicht in Nitrile verwandelt, sondern zu alkylierten Säureamiden umgelagert:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}N.OH \text{ liefert } CH_3CO.NHCH_3 \text{ Methylacetamid.}$$

Im übrigen werden sowohl Aldoxime wie Ketoxime durch nascierenden Wasserstoff zu primären Aminen reduziert.

Nitroverbindungen.

Nitroverbindungen im weitesten Wortsinne nennt man alle organischen Substanzen, in welchen H durch NO_2 ersetzt ist, eigentlich jedoch nur diejenigen, in welchen das einwertige Radikal NO_2, die Nitrogruppe, mit Kohlenstoff verbunden ist, während diejenigen Stoffe, in welchen NO_2 mit Sauerstoff verbunden ist, als „Salpetersäureester" bereits früher (S. 45) besprochen worden sind. In der Technik nennt man aber einige fabrikmässig dargestellte Salpetersäureester auch Nitroverbindungen, z. B. Nitroglycerin, Nitrocellulose. Die Nitroverbindungen, welche das NO_2 an Stickstoff (in Aminbasen) gebunden enthalten, nennt man Nitramine.

Die Nitroverbindungen werden dargestellt 1) durch Einwirkung von Salpetersäure auf die organischen Verbindungen, z. B. $CHCl_3 + HNO_3 = H_2O + C(NO_2)Cl_3$; 2) durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Alkyljodide. Sie sind isomer den Salpetrigsäureestern, z. B. $C_2H_5.NO_2$, Nitroäthan isomer dem $C_2H_5O.NO$ Aethylnitrit. Sie werden

als Nitroverbindungen daran erkannt, dass sie bei der Reduktion in Amidoverbindungen übergehen, z. B. $C_2H_5NO_2 + 6H = C_2H_5NH_2 + 2H_2O$, während die Salpetrigsäureester bei der Reduktion Alkohol und Ammoniak liefern, z. B. $C_2H_5O.NO + 6H = C_2H_5OH + NH_3 + H_2O$. Die Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe werden durch Kalilauge nicht verändert, die Salpetrigsäureester werden dadurch zu Kaliumnitrit und Alkohol verseift.

Die Nitroverbindungen besitzen, wenn an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom noch Wasserstoff sich befindet, saure Eigenschaften, so z. B. giebt Nitroäthan, $CH_3.CH_2.NO_2$, ein Kaliumsalz, nicht aber tertiäres Nitrobutan, $(CH_3)_3.C.NO_2$.

Mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure liefern die primären Nitroverbindungen Nitrolsäuren:

$$CH_3.CH_2.NO_2 + HNO_2 = CH_3.C\begin{cases} N.OH \\ NO_2 \end{cases} + H_2O,$$

die sekundären Nitroverbindungen geben Pseudonitrole:

$$(CH_3)_2.CH.NO_2 + HNO_2 = (CH_3)_2.C\begin{cases} NO \\ NO_2 \end{cases} + H_2O,$$

tertiäre Nitroverbindungen werden nicht verändert.

Die Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe vereinigen sich mit Aldehyden, namentlich mit Formaldehyd zu Nitroalkoholen, indem die neben dem NO_2 an demselben Kohlenstoff noch befindlichen H mit dem O des Aldehyds sich verbinden. So liefert Formaldehyd, CH_2O, mit Nitromethan, CH_3NO_2, das *Nitroisobutylglycerin*, $C(CH_2OH)_3NO_2$, Nitroäthan, $CH_3.CH_2NO_2$, das *Nitroisobutylglycol*, $CH_3.C(CH_2OH)_2NO_2$.

Nitromethan, CH_3NO_2, entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodmethyl und ist eine bei 101° siedende Flüssigkeit.

Trichlornitromethan, **Chlorpikrin**, CCl_3NO_2, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Nitromethan, von Salpetersäure auf manche Chlorkörper, wie Chloral, und von Chlor auf manche Nitroverbindungen, wie Pikrinsäure, und ist eine bei 112° siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren Dampf zu Thränen reizt.

Trinitromethan, Nitroform, $CH(NO_2)_3$, entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Trinitrocyanmethyl, krystallisiert in würfelförmigen, unangenehm riechenden und bitter schmeckenden Krystallen, die bei 15° schmelzen und bei raschem Erhitzen heftig explodieren. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus ihm

Nitrokohlenstoff, $C(NO_2)_4$, eine bei 13° erstarrende, bei 126° siedende, nicht explodierende und nicht entzündliche Flüssigkeit.

Nitroäthan, $CH_3.CH_2NO_2$, siedet bei 113°, Nitropropan, $C_2H_5.CH_2NO_2$, bei 130°, Nitroisopropan, $CH_3.CHNO_2.CH_3$, bei 118°.

Die aus den primären Nitrokohlenwasserstoffen durch salpetrige Säure entstehenden **Nitrolsäuren** sind feste, in Alkalien mit roter Farbe lösliche Stoffe, welche beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Fettsäuren und Stickoxyde zerfallen. Die aus den sekundären Nitrokohlenwasserstoffen entstehenden **Pseudonitrole** sind feste, farblose Körper, welche geschmolzen oder in Lösung tiefblau sind, sich in Wasser und Alkalien nicht lösen und durch Oxydation in Dinitroverbindungen übergehen.

Phosphorhaltige Derivate.

Wie durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodide Amine entstehen, so bilden sich durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Alkyljodide den Aminen entsprechende Phosphorverbindungen, welche Phosphine genannt werden:

$$C_2H_5J + PH_3 = C_2H_5 . PH_2 . HJ; \; 2\,C_2H_5J + 2\,PH_3 = (C_2H_5)_2PH . HJ + PH_4J.$$

Auch Phosphoniumjodid wirkt auf die Alkyljodide unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure:

$$CH_3J + PH_4J = CH_3PH_2 . HJ + HJ.$$

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

Durch Oxydation werden sie in Derivate der Phosphorsäure, in Phosphinsäuren, übergeführt. Die Oxydation der Phosphine wird leicht verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass der Phosphorwasserstoff selbst leicht zu Phosphorsäure oxydiert werden kann, indem ein O an das Phosphoratom sich anlagert und die drei H in OH übergehen; bei der Oxydation der Phosphine findet derselbe Vorgang statt, nur dass die durch Alkyle ersetzten H des substituierten PH_3 keiner Oxydation unterliegen.

PH_3 wird oxydiert zu $PO(OH)_3$, Phosphorsäure,
$CH_3 . PH_2$ wird oxydiert zu $CH_3 . PO(OH)_2$, Methylphosphinsäure,
$(CH_3)_2PH$ wird oxydiert zu $(CH_3)_2PO(OH)$, Dimethylphosphinsäure,
$(CH_3)_3P$ wird oxydiert zu $(CH_3)_3PO$, Trimethylphosphinoxyd.

Die Oxydation der Phosphine erfolgt demnach ganz in demselben Sinne wie die der Sulfhydrate und Sulfide (vergl. S. 78).

Methylphosphinsäure ist eine zweibasische, Dimethylphosphinsäure eine einbasische Säure, Trimethylphosphinoxyd ist keine Säure, weil es kein Hydroxyl enthält.

Die Oxydation geschieht mittels rauchender Salpetersäure.

Methylphosphin, CH_3PH_2, ist ein farbloses Gas, welches mit Jodwasserstoffsäure durch Wasser zersetzbares Methylphosphoniumjodid, CH_3PH_2HJ, liefert.

Dimethylphosphin, $(CH_3)_2PH$, bei 25° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft freiwillig entzündet.

Trimethylphosphin, $(CH_3)_3P$, siedet bei 40° und verbindet sich mit Sauerstoff zu $(CH_3)_3PO$, mit Chlor zu $(CH_3)_3PCl_2$, mit Brom zu $(CH_3)_3PBr_2$, mit Schwefel zu $(CH_3)_3PS$, mit Selen etc. Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu Tetramethylphosphoniumjodid, $(CH_3)_4PJ$, welches durch Silberoxyd wieder in Tetramethylphosphoniumhydrat, $(CH_3)_4POH$, verwandelt wird.

Aethylphosphin, $C_2H_5PH_2$, siedet bei 25°, Diäthylphosphin, $(C_2H_5)_2NH$, bei 85°, Triäthylphosphin bei 127°.

Arsenhaltige Derivate.

Monoalkylarsine sind nicht bekannt, aber Dialkyl- und Trialkylarsine, und Verbindungen, welche ausser Alkyl Chlor am Arsen enthalten.

Arsenmethyldichlorid, CH_3AsCl_2, bei 133° siedende Flüssigkeit, welche mit Cl_2 zu $(CH_3)AsCl_4$ sich vereinigt.

Arsendimethylchlorid, $(CH_3)_2AsCl$, bei ca. 100° siedende Flüssigkeit, aus welcher durch Chlor $(CH_3)_2AsCl_3$ entsteht.

Dimethylarsin, $(CH_3)_2AsH$, bei 36° siedende, leicht sich oxydierende Substanz.

Trimethylarsin, $(CH_3)_3As$, bei 120° siedende, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, welche wie Trimethylphosphin sich mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc. vereinigt. Endlich Tetramethylarsoniumjodid, $(CH_3)_4AsJ$, und Tetramethylarsoniumhydrat, $(CH_3)_4AsOH$.

Die wichtigste Arsenverbindung des Methyls ist das Arsendimethyl, **Kakodyl,** $(CH_3)_2As{-}As(CH_3)_2$, oder $(CH_3)_4As_2$. Es entsteht durch Destillation gleicher Teile trockenen Kaliumacetats und Arsenigsäureanhydrids, ist eine bei 170° siedende, höchst übel riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet, bei langsamem Sauerstoffzutritt aber in Kakodyloxyd und Kakodylsäure übergeht.

Kakodyloxyd, Alkarsin, $(CH_3)_2As{-}O{-}As(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_4)As_2O$, das Hauptprodukt der trockenen Destillation von Kaliumacetat mit Arsenigsäureanhydrid, ist ein widerlich riechendes, bei 150° siedendes Oel, das sich langsam oxydiert zu

Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure, $(CH_3)_2AsO(OH)$. Grosse, zerfliessliche, geruchlose, bei 200° schmelzende Prismen. Sie entspricht der Dimethylphosphinsäure.

Die der Methylphosphinsäure entsprechende Methylarsinsäure, $CH_3AsO(OH)_2$, entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd auf Arsenmethyldichlorid, CH_3AsCl_2.

Antimonhaltige Derivate.

Trimethylstibin, $(CH_3)_3Sb$, zu erhalten durch Einwirkung von Antimonkalium, K_3Sb, auf Jodmethyl. Farblose, selbstentzündliche, bei 86° siedende Flüssigkeit, vereinigt sich mit Methyljodid zu Tetramethylstiboniumjodid, $(CH_3)_4SbJ$, harte Krystallmasse, welche mit feuchtem Silberoxyd Tetramethylstiboniumhydroxyd, $(CH_3)_4SbOH$, weisse, zerfliessliche stark basische Masse, liefert. Trimethylstibinjodid, $(CH_3)_3SbJ_2$, durch Digestion von Jodmethyl mit Antimon dargestellt.

In gleicher Weise erhält man aus Alkyljodid und Wismutkalium Bismuthinverbindungen, z. B. Trimethylbismuthin, $(CH_3)_3Bi$, Triäthylbismuthin, $(C_2H_5)_3Bi$, leicht zersetzliche Flüssigkeiten.

Durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Borchlorid entstehen die **Boralkyle:** Bormethyl, $(CH_3)_3B$, Gas, Boräthyl, $(C_2H_5)_3B$, bei 95° siedende Flüssigkeit.

Siliciumkohlenwasserstoffe entstehen durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Siliciumchlorid, z. B. $(CH_3)_4Si$, bei 30° siedend.

Metallverbindungen der Kohlenwasserstoffe.

Durch Einwirkung der Metalle z. B. Zn, Hg, oder deren Natriumverbindungen, auf Alkyljodide erhält man organische Metallverbindungen, welche wegen ihrer leichten Umsetzungsfähigkeit zur Bereitung anderer Verbindungen sich eignen.

Alkylzinkverbindungen. Digeriert man ein Alkyljodid mit gekörntem Zink, so vereinigen sich beide zu Alkylzinkjodid, z. B. $C_2H_5J + Zn = C_2H_5ZnJ$. Diese schön krystallisierenden Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen in Jodzink und Zinkalkyl: $2\,C_2H_5.ZnJ = ZnJ_2 + (C_2H_5)_2Zn$.

Die Zinkalkyle sind farblose, unangenehm riechende, an der Luft rauchende und leicht von selbst sich entzündende Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie zu Zinkhydroxyd und Kohlenwasserstoff zersetzt: $(C_2H_5)_2Zn + 2\,HOH = Zn(OH)_2 + 2\,C_2H_6$. Mit den Chloriden anderer Elemente geben sie leicht neben Chlorzink die Alkylverbindungen der betreffenden Elemente, z. B. $2(C_2H_5)_2Zn + SiCl_4 = 2\,ZnCl_2 + (C_2H_5)_4Si$.

Mit Alkyljodiden liefern sie Kohlenwasserstoffe höherer Reihen, z. B. $(C_2H_5)_2Zn + 2\,C_3H_7J = ZnJ_2 + 2\,C_2H_5.C_3H_7 = 2\,C_5H_{12}$

Mit Aldehyden, Ketonen, Säurechloriden und Ameisensäureester liefern sie sekundäre und tertiäre Alkohole höherer Reihen (vergl. S. 42).

Zinkmethyl, $(CH_3)_2Zn$, siedet bei 46°, Zinkäthyl, $(C_2H_5)_2Zn$, bei 118°, Zinkpropyl, $(C_3H_7)_2Zn$, bei 146°, Zinkisopropyl, $(C_3H_7)_2Zn$, bei 136°.

Quecksilberverbindungen. Durch Einwirkung von Quecksilber auf Alkyljodide erhält man nur die schön krystallisierenden Alkylquecksilberjodide, z. B. C_2H_5HgJ. Dagegen entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkyljodide neben Jodnatrium die Quecksilberalkyle, (z. B. $(C_2H_5)_2Hg$. Dieselben sind farblose, schwere, äusserst giftig wirkende Flüssigkeiten, die beim Erhitzen an der Luft sich entzünden und durch Wasser nicht verändert werden.

Quecksilbermethyl, $(CH_3)_2Hg$, siedet bei 95°, Quecksilberäthyl, $(C_2H_5)_2Hg$, bei 159°.

Interessant sind die Bleiverbindungen, aus denen die Vierwertigkeit des Bleies sich ergiebt. Bleitetramethyl, $(CH_3)_4Pb$, Siedepunkt 110°, Bleiteträthyl, $(C_2H_5)_4Pb$, aus Zinkalkyl und Bleichlorid darstellbar, sind dicke Flüssigkeiten, letztere nicht unzersetzt destillierbar.

So hat man noch Magnesium-, Beryllium-, Aluminium- etc. Verbindungen dargestellt.

Mehrwertige Alkohole.

Wie auf S. 33 auseinandergesetzt worden ist, giebt es ausser den bisher besprochenen Alkoholen, welche nur an einem Kohlenstoffatom statt Wasserstoff Hydroxyl enthalten und deshalb einwertige Alkohole sind, auch solche, bei denen mehrere Kohlenstoffatome je ein Hydroxyl besitzen und daher als mehrwertige Alkohole zu bezeichnen sind. Dieselben zeigen alle bei den einwertigen Alkoholen erwähnten Reaktionen, namentlich bilden sie leicht mit Säuren die Ester und können oxydiert werden. Da sie mehrere Hydroxyle enthalten, können sie entweder mit so viel Säureäquivalenten sich vereinigen, als sie Hydroxyle besitzen und Neutralester bilden, oder sie können nur einen Teil ihrer Hydroxyle mit Säurerestern sich vereinigen lassen und Ester bilden, welche den basischen Salzen der mehrwertigen Basen entsprechen. So kann das Glycol, $CH_2OH.CH_2OH$, entweder mit einem Mol. Essigsäure zu einem Glycolmonacetat sich vereinigen: $CH_2OH.CH_2OH + C_2H_3OOH = H_2O + CH_2OH.CH_2(OC_2H_3O)$, oder mit zwei Mol. Essigsäure zu Glycoldiacetat: $CH_2OH.CH_2OH + 2C_2H_3O.OH = 2H_2O + CH_2(OC_2H_3O).CH_2(OC_2H_3O)$; das Glyce-

rin, $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$, kann sowohl Monacetat (in zwei Isomeren, 1 a und b), als auch Diacetat (in zwei Isomeren, 2 a und b), als auch Triacetat (3) liefern:

1) a. $CH_2OH.CHOH.CH_2(OC_2H_3O)$; b. $CH_2OH.CH(OC_2H_3O).CH_2OH$,
2) a. $CH_2OH.CH(OC_2H_3O).CH_2(OC_2H_3O)$);
b. $CH_2(OC_2H_3O).CHOH.CH_2(OC_2H_3O)$,
3) $CH_2(OC_2H_3O).CH(OC_2H_3O).CH_2(OC_2H_3O)$.

Es ist selbstverständlich, dass derartige Ester sowohl mit organischen wie mit anorganischen Säuren dargestellt werden können.

Interessanter gestalten sich die Verhältnisse bei der Oxydation, die sie ganz ebenso wie die einwertigen Alkohole ohne Spaltung des Moleküls überall da erleiden, wo neben dem Hydroxyl noch Wasserstoff an demselben Kohlenstoffatom sich befindet. So können beim Glycol und beim Glycerin an allen Kohlenstoffatomen die H sämmtlich oder teilweise zu Hydroxyl oxydiert werden, dagegen an dem Alkohol $(CH_3)_2.C(OH).CH_2OH$ (α-Butylenglycol) nur die zwei an dem CH_2OH befindlichen H, und bei dem Alkohol $(CH_3)_2.COH.COH.(CH_3)_2$ ist eine Oxydation ohne Zerfall des Moleküls überhaupt nicht möglich. Wenn die Oxydation sich nicht auf alle Kohlenstoffatome, welche Hydroxyl enthalten, erstreckt, so entstehen Verbindungen, welche noch Alkohole sind und alle charakteristischen Eigenschaften der Alkohole besitzen, zu gleicher Zeit aber auch Aldehyde oder Säuren oder Ketone sind.

Vom Glycol, $CH_2OH.CH_2OH$, leiten sich als Oxydationsprodukte folgende Verbindungen ab:

1) $CH_2OH.CHO$, Glycolaldehyd,
2) $CH_2OH.COOH$, Glycolsäure,
3) $CHO.CHO$, Glyoxal,
4) $CHO.COOH$, Glyoxylsäure,
5) $COOH.COOH$, Oxalsäure.

Vom Glycerin, $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$, leiten sich ab:

1) $CH_2OH.CHOH.CHO$, Glycerinaldehyd,
2) $CH_2OH.CHOH.COOH$, Glycerinsäure,
3) $CH_2OH.CO.CH_2OH$, Dioxyaceton,
4) $CH_2OH.CO.CHO$ (nicht bekannt),
5) $CH_2OH.CO.COOH$, Oxybrenztraubensäure,
6) $CHO.CHOH.CHO$ (nicht bekannt),
7) $CHO.CHOH.COOH$ (nicht bekannt),
8) $COOH.CHOH.COOH$, Tartronsäure,
9) $CHO.CO.CHO$ (nicht bekannt),
10) $CHO.CO.COOH$ (nicht bekannt),
11) $COOH.CO.COOH$, Mesoxalsäure.

Man erkennt, wie zahlreich schon bei den einfachsten mehrwertigen Alkoholen die möglichen Oxydationsprodukte sind.

Endlich können in mehrwertigen Alkoholen die Hydroxyle sämtlich oder zum Teil ersetzt sein durch irgend welche anderen Radikale, z. B. NH_2, SH, SO_3H, NO_2 u. s. w., sodass von den mehrwertigen Alkoholen alle die mannigfaltigen Verbindungen bereitet werden können, deren entsprechende Glieder wir bisher kennen gelernt haben. Wir werden im folgenden nur die wichtigsten hervorheben.

Die zweiwertigen Alkohole nennt man nach dem ersten Glied **Glycole**, die dreiwertigen Alkohole aus demselben Grunde **Glycerine**.

Glycole.

Die zweiwertigen Alkohole können dargestellt werden aus den Olefinen, C_nH_{2n}, indem man diese durch Chlor, Brom oder Jod in $C_nH_{2n}Cl_2$ etc. überführt und in letzteren das Halogen durch Hydroxyl ersetzt, z. B.

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 = CH_2Br.CH_2Br;$$
$$CH_2Br.CH_2Br + 2\,H_2O = 2\,HBr + CH_2OH.CH_2OH.$$

Man erreicht dieses durch Erhitzen der Halogenverbindungen mit Wasser oder Kaliumcarbonat, nicht aber mit Kaliumhydroxyd, weil hierdurch Halogenwasserstoff abgespalten wird.

Man kann die Halogenverbindungen auch in der Weise in Glycole überführen, dass man sie mit Silberacetat, $C_2H_3O_2Ag$, erhitzt, wodurch die Essigester der Glycole entstehen: $CH_2Br.CH_2Br + 2\,C_2H_3O_2Ag = 2\,AgBr + CH_2(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$. Die so gewonnenen Essigester werden alsdann durch Kalilauge verseift: $CH_2(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2) + 2\,KOH = 2\,C_2H_3O_2K + CH_2OH.CH_2OH$.

Glycole entstehen auch bei der Oxydation der Olefine mit Kaliumpermanganat: $CH_2{=}CH_2 + H_2O + O = CH_2OH.CH_2OH$, ferner bei der Behandlung der Ketone mit nascierendem Wasserstoff: $2\,(CH_3)_2CO + 2\,H = (CH_3)_2.C(OH).C(OH).(CH_3)_2$.

Die Glycole sind dicke ölige Flüssigkeiten von süsslichem Geschmack, meist sehr leicht in Wasser löslich.

Aethylenglycol, $CH_2OH.CH_2OH$, ist eine dicke, bei 197° siedende Flüssigkeit. Mit Salzsäure erhitzt, liefert es Glycolchlorhydrin, $CH_2OH.CH_2Cl$ (bei 127° siedende Flüssigkeit), mit Phosphorpentachlorid erwärmt, Aethylenchlorid, $CH_2Cl.CH_2Cl$; mit konzentriertester Salpetersäure Glycolnitrat, $C_2H_4(NO_3)_2$, mit den Chloriden der organischen Säuren die entsprechenden Ester.

Bemerkenswert sind die Aether des Glycols. Abgesehen von den gemischten Aethern, bei welchen die Wasserstoffatome

der beiden OH durch Alkyle vertreten sind, z. B. $CH_2OH.CH_2(OC_2H_5)$ und $CH_2(OC_2H_5).CH_2(OC_2H_5)$, und welche aus Natriumglycolat und Alkyljodiden erhalten werden können, bilden die Glycole durch Abspaltung von Wasser auch die den Alkyloxyden entsprechenden Aether. Da aber in den Glycolen 2 OH vorhanden sind, kann diese Wasserabspaltung entweder aus einem Molekül erfolgen, z. B. $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>O$ Aethylenoxyd, oder aus zwei und mehr Molekülen, sodass folgende Verbindungen entstehen:

$CH_2OH.CH_2.O.CH_2.CH_2OH = 2\,C_2H_4(OH)_2 - H_2O$, Diglycol,
$CH_2OH.CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2OH = 3\,C_2H_4(OH)_2 - 2\,H_2O$,
Triglycol etc.

Man bezeichnet die letztere Art von Aethern als Polyglycole. Sie sind dicke, bei hoher Temperatur siedende Flüssigkeiten.

Das **Aethylenoxyd**, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>O$, ist isomer dem Aldehyd, $CH_3.CHO$, besitzt ätherischen Geruch, siedet bei 13° und zeigt in hohem Masse das Vermögen, sich mit anderen Stoffen zu vereinigen, z. B. mit Wasser zu Glycol, mit Salzsäure zu Glycolchlorhydrin, mit Ammoniak zu Oxäthylamin, $CH_2OH.CH_2NH_2$, u. s. w. Das ihm polymere Diäthylenoxyd, $C_4H_8O_2 = O.<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>O$, siedet bei 102°.

Propylenglycole, $C_3H_6(OH)_2$: 1) α-Propylenglycol, $CH_3.CHOH.CH_2OH$, siedet bei 188°; 2) Trimethylenglycol, $CH_2OH.CH_2.CH_2OH$, siedet bei 216°. Beide aus den entsprechenden Propylenbromiden darstellbar.

Butylenglycole, $C_4H_8(OH)_2$, sind 6 Isomere möglich, **Amylenglycole**, $C_5H_{10}(OH)_2$, sind 12 Isomere möglich. Von den zahlreichen Hexylenglycolen, $C_6H_{12}(OH)_2$, ist nur erwähnenswert das **Pinakon**, $(CH_3)_2.COH.COH.(CH_3)_2$, welches durch Einwirkung von Natrium auf eine Acetonlösung entsteht, aus Wasser mit $6\,H_2O$ in bei 42° schmelzenden Tafeln krystallisiert (πίναξ Tafel), wasserfrei bei 38° schmilzt, bei 172° siedet und durch verdünnte Schwefelsäure infolge eigentümlicher Umlagerung in Pinakolin, $C_6H_{12}O = (CH_3)_3.C.CO.CH_3$, (Tertiärbutylmethylketon) übergeht.

Von Derivaten der Glycole sind folgende hervorzuheben:

Oxäthylamin, Aminoäthylalkohol, $CH_2OH.CH_2NH_2$, durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Ammoniak erhalten, ist eine dicke, stark basische, bei 171° siedende Flüssigkeit. In gleicher Weise sind Di-oxäthylamin, $(CH_2OH.CH_2)_2NH$, und Tri-oxäthylamin, $(CH_2OH.CH_2)_3N$, erhalten worden. Von grösserer Wichtigkeit ist das

Oxäthyltrimethylammoniumhydrat, **Cholin**, $CH_2OH.CH_2N(CH_3)_3OH$, auch Sinkalin, Bilineurin genannt. Es kommt (als Bestandteil des Lecithins) in der Galle, dem Gehirn,

dem Eidotter, auch in den Pflanzen vielfach vor, entsteht durch Zersetzen des im weissen Senfsamen enthaltenen Sinapins und kann leicht durch Erwärmen von Glycolchlorhydrin, $CH_2OH.CH_2Cl$, mit Trimethylamin dargestellt werden. Es ist ein leicht zerfliesslicher, stark alkalischer Körper. Durch Kochen mit Barytwasser und bei der Fäulnis entsteht aus ihm durch Abspaltung von Wasser das **Neurin**, $CH_2{=}CH.N(CH_3)_3OH$, (Vinyltrimethylammoniumhydrat), welches im Gegensatze zum Cholin stark giftig ist, bei der Fäulnis der Eiweissstoffe sich bildet und deshalb unter den Leichengiften *(Ptomaïnen)* enthalten ist. Durch Oxydation der Cholins erhält man das

Betaïn, $\begin{array}{l} CH_2.N(CH_3)_3 \\ | \\ CO-O \end{array}$, welches ein Derivat der Amidoessigsäure, $NH_2.CH_2.CO_2H$, durch Einwirkung von Trimethylamin auf Chloressigsäure darstellbar und in sehr vielen Pflanzen enthalten ist. Man hat es zuerst aus der Zuckerrübe *(Beta vulgaris)* gewonnen. Es krystallisiert mit H_2O, also als Hydrat, $\begin{array}{l} CH_2.N(CH_3)_3OH \\ | \\ COOH \end{array}$, in zerfliesslichen Krystallen, welche leicht H_2O verlieren.

Interessant sind die von den Glycolen sich herleitenden Aminbasen. Wie vorauszusehen war, konnten analog der Bereitung der Amine aus den Alkylbromiden (z. B. C_2H_5Br) auch aus den Alkylenbromiden (z. B. $C_2H_4Br_2$, $C_3H_6Br_2$) durch Einwirkung von Ammoniak Diamine hergestellt werden, z. B. $C_2H_4(NH_2)_2$ Aethylendiamin, $(C_2H_4)_2(NH)_2$ Diäthylendiamin u. s. w. Aber aus diesen Diaminen lässt sich durch Abspaltung von Ammoniak leicht ein Imin herstellen, z. B. entsteht aus Tetramethylendiamin, $\begin{array}{l} CH_2.CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.NH_2 \end{array}$, sehr leicht das Tetramethylenimin (Pyrrolidin), $\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{array}\!\!>\!NH$. Beim Aethylendiamin (und wahrscheinlich bei den ihm homologen Verbindungen) tritt gleichzeitig Polymerisation ein; es entsteht nicht das erwartete Aethylenimin, $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!NH$, sondern das Diäthylendiamin, $NH\!<\!\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{array}\!>\!NH$. Selbstverständlich können auch in den Diaminen und Iminen die am Stickstoff noch vorhandenen Wasserstoffatome durch Alkyle oder Säurereste ausgetauscht werden. Sie sind eigentümlich riechende Flüssigkeiten mit stark basischem Charakter.

Aethylendiamin, $NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, schmilzt bei 8°, siedet bei 116°, verbindet sich mit Wasser zu einem bei 10° schmelzenden und bei 118° siedenden Hydrat. Mit Essigsäureanhydrid liefert es das Diacetyläthylendiamin, $\begin{array}{l} CH_2.NH.C_2H_3O \\ | \\ CH_2.NH.C_2H_3O \end{array}$, welches bei 172° schmilzt und dabei unter Abspaltung von Essigsäure in das

Aethenyläthylenamidin, $\begin{matrix} CH_2.NH \\ | \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\!\!\!= C.CH_3$, sich verwandelt. Beim Erhitzen seines Chlorhydrats zersetzt sich das Aethylendiamin zu Ammoniak und

Diäthylendiamin, Piperazin, $NH<\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}>NH$, welches bei 104° schmilzt und bei 146° siedet. Es wird als Heilmittel benutzt. Ihm nahe stehend ist das

Diäthyleniminoxyd, Morpholin, $NH<\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}>O$, welches aus Dioxäthylamin erhalten worden ist.

Aethylenimin, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}>NH$, aus Bromäthylamin, $CH_2Br.CH_2NH_2$, durch Kalilauge darstellbar, ist eine ätzende, bei 55° siedende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

Propylendiamin, $CH_3.CH(NH_2).CH_2NH_2$, siedet bei 120°, Trimethylendiamin, $CH_2(NH_2).CH_2.CH_2NH_2$, bei 136°, von ihm leitet sich das Trimethylenimin, $CH_2<\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}>NH$, (Siedepunkt 70°) her. Tetramethylendiamin, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, durch Reduktion des Aethylencyanids, $C_2H_4(CN)_2$, darstellbar, schmilzt bei 27° und ist unter den Produkten der Fäulnis von Eiweiss aufgefunden und Putrescin genannt worden. Beim Erhitzen geht es in Tetramethylenimin, $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}>NH$, Pyrrolidin, Tetrahydropyrrol (Siedepunkt 87°) über.

Pentamethylendiamin, $CH_2<\begin{matrix} CH_2.CH_2.NH_2 \\ CH_2.CH_2.NH_2 \end{matrix}$, durch Reduktion aus Trimethylencyanid, $CH_2<\begin{matrix} CH_2.CN \\ CH_2.CN \end{matrix}$, darstellbar, kommt unter den Eiweissfäulnisprodukten, auch im Leichengift, vor, heisst daher auch Cadaverin und siedet bei 179°. Es geht leicht über in

Pentamethylenimin, $CH_2<\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}>NH$, **Piperidin.** Das Piperidin ist in Verbindung mit der Piperinsäure im Pfeffer enthalten und ist eine bei 106° siedende, stark alkalische Flüssigkeit (s. später).

Endlich seien noch erwähnt die

Oxäthylsulfosäure, **Isäthionsäure,** CH_2OH, CH_2SO_3H, durch Kochen der Aethionsäure, $CH_2(OSO_3H).CH_2SO_3H$, d. h. ihres sauren Schwefelsäureesters, mit Wasser zuerst dargestellt, entsteht auch durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Glycolchlorhydrin und ist eine starke Säure, deren Salze sehr beständig sind. Die Aethionsäure entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Alkohol.

Aminoäthylsulfosäure, **Taurin**, $CH_2NH_2.CH_2SO_3H$, kommt in Verbindung mit Cholalsäure in der Galle vieler Tiere vor, ist auch aus Chloräthylsulfosäure dargestellt worden und bildet bei 240° unter Zersetzung schmelzende Prismen.

Oxydationsderivate der Glycole.

A. **Aldehydalkohole.** Glycolaldehyd, $CH_2OH.CHO$, (isomer der Essigsäure), entsteht bei der Zersetzung des Bromaldehyds mit Bariumhydroxyd bei niederer Temperatur und ist eine leicht veränderliche, stark reduzierend wirkende, leicht zu Glycolsäure sich oxydierende Flüssigkeit, welche zu Tetrose, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHO$, polymerisiert werden kann.

Aldol, $CH_3CHOH.CH_2.CHO$, (β-Oxybutyraldehyd) entsteht durch Polymerisation des Acetaldehyds mittels verdünnter Salzsäure (s. S. 55).

B. **Ketonalkohole, Ketole**, sind je nach der Stellung des Hydroxyls zum Carbonyl, CO, nach verschiedenen Methoden dargestellt, „α-Ketole", z. B. Methylketol, $CH_3.CO.CH_2OH$, (Siedepunkt 150°) durch Einwirkung von Wasser auf Chloraceton; „β-Ketole", z. B. $CH_3.CHOH.CH_2.CO.CH_3$ (Siedepunkt 170°) durch Vereinigung von Aceton mit Aldehyd; oder Diacetonalkohol, $(CH_3)_2C.OH.CH_2.CO.CH_3$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diacetonamin; „γ-Ketole" aus Acetessigester und Aethylenbromid.

Hierher gehört auch das sog. Formylaceton, $CH_3.CO.CH{=}CHOH$, (eine leicht zu Triacetylbenzol sich kondensierende Flüssigkeit), welche durch Einwirkung von Ameisensäureester auf Aceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht.

C. **Dialdehyde. Glyoxal**, $CHO.CHO$, entsteht zugleich mit Glyoxylsäure, $CHO.CO_2H$, bei der Oxydation des Aethylalkohols mit Salpetersäure und ist eine amorphe zerfliessliche Masse. Durch Ammoniak wird Glyoxal in zwei basische Stoffe übergeführt, in Glycosin, $C_6H_6N_4$, welches in Wasser schwer löslich ist, und in Glyoxalin, $C_3H_4N_2$, $\begin{matrix} CH.N \\ \| \\ CH.NH \end{matrix}\!\!>\!CH$, welches bei 90° schmilzt, bei 263° siedet und leicht löslich ist. Hydroxylamin verwandelt Glyoxal in Glyoxim, $\begin{matrix} CH{=}N.OH \\ CH{=}N.OH \end{matrix}$, welches bei 178° schmilzt.

D. **Diketone.** α-Diketone, $R.CO.CO.R$, entstehen durch Zersetzung der Isonitrosoketone (s. S. 59) mit verdünnter Schwefelsäure. Sie sind gelbe, stechend riechende Flüssigkeiten, z. B. Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$, welches bei 88° siedet. Sie können leicht durch Wasserabspaltung in Chinone (s. später) übergeführt werden. β-Diketone entstehen durch Einwirkung von Essigester auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkoholat z. B. Acetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$, bei 137° siedende

Flüssigkeit. Sie bilden mit Metalloxyden Salze. Von anderen Diketonen sei noch das aus Acetonylacetessigester zu erhaltende Acetonylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (ein γ-Keton) erwähnt, welches bei 194° siedet und unter Abspaltung von Wasser in Dimethylfuran $\begin{array}{l} CH{=}C{-}CH_3 \\ | \quad > O \\ CH{=}C{-}CH_3 \end{array}$ übergeht.

E. Oxysäuren.

Die Oxysäuren, welche sich von den früher behandelten Fettsäuren durch den Mehrgehalt von einem O unterscheiden (z. B. $C_2H_4O_2$ Essigsäure — $C_2H_4O_3$ Oxyessigsäure oder Glycolsäure), sind zu gleicher Zeit Säuren und Alkohole. So vermögen sie mit Leichtigkeit sich in zweierlei Weise in Ester zu verwandeln, sowohl indem sie sich mit Säuren, als auch mit Alkoholen unter Abspaltung von Wasser vereinigen: z. B. kann die Glycolsäure, $CH_2(OH)COOH$, sich mit Essigsäure vereinigen zu $CH_2(OCOCH_3).COOH$ oder mit Alkohol zu $CH_2OH.COOC_2H_5$. Selbstverständlich entsteht im ersten Fall eine Verbindung, welche vollständig Säure ist, wie die Glycolsäure selbst und sich mit Basen zu Salzen und mit Alkoholen zu neutralen Estern vereinigen kann, während im zweiten Falle sofort ein neutraler Ester entsteht. Mit Alkoholen können die Oxysäuren sich in der Weise verbinden, dass der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls durch Alkyl ausgetauscht wird, z. B. $CH_2(OC_2H_5).COOH$. Die so entstehenden Verbindungen sind einerseits Säuren, andererseits Aether und besitzen alle Eigenschaften freier Säuren. Sie sind den erwähnten Oxysäureestern isomer: $CH_2(OC_2H_5).COOH$ „Aethylglycolsäure" ist isomer $CH_2OH.COOC_2H_5$ „Glycolsäureäthylester". Es können aber die Oxysäuren auch in sich selbst derartige Ester bilden, die Glycolsäure z. B. entweder indem das alkoholische Hydroxyl eines Moleküls mit dem Carboxyl eines zweiten Moleküls unter Wasserabspaltung in Wechselwirkung tritt, $2C_2H_4O_3 - H_2O = C_4H_6O_5 = CH_2(OH).CO.O.CH_2.COOH$ (fälschlich Glycolsäureanhydrid genannt), oder indem diese Wechselwirkung auf beide Hydroxyle und Carboxyle sich erstreckt: $2C_2H_4O_3 - 2H_2O = C_4H_4O_4 = O < \begin{smallmatrix} CH_2.CO \\ CO.CH_2 \end{smallmatrix} > O$ (Glycolid). Schon innerhalb eines Moleküls kann diese Esterbildung eintreten.

In den höheren Kohlenstoffreihen sind Isomerien der Oxysäuren sehr zahlreich, z. B. von der Buttersäure,

$CH_3.CH_2.CH_2.COOH$, folgende drei „Oxybuttersäuren“: 1) $CH_3.CH_2.CH(OH).COOH$; 2) $CH_3.CH(OH).CH_2.COOH$; 3) $CH_2(OH).CH_2.CH_2.COOH$. Diese Isomeren unterscheidet man in der Weise, dass man das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom als α- das nächste als β- u. s. w. Kohlenstoff bezeichnet, sodass die erwähnten drei Oxybuttersäuren α-Oxybuttersäure, β-Oxybuttersäure, γ-Oxybuttersäure genannt werden. Die γ-Oxybuttersäure verwandelt sich sehr leicht, indem sie H_2O abspaltet, in ihren Neutralester: $\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CO}_{O}$. Solche innermolekulare Ester hat man als **Laktone** bezeichnet, z. B. Butyrolakton. Namentlich die γ- und δ-Oxysäuren bilden leicht Laktone, während die α-Oxysäuren zu je zwei Molekülen zu einer esterartigen Verbindung sich vereinigen, die als Glycolid oder Lactid bezeichnet werden. Ganz verschieden davon haben die β-Oxysäuren die Neigung, unter Wasserabspaltung ungesättigte Säuren zu bilden, z. B. $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ geht über in $CH_3.CH{=}CH.CO_2H$.

Die Oxysäuren können erhalten werden entweder durch vorsichtige Oxydation der Glycole oder durch Reduktion der Ketonsäuren oder Aldehydsäuren, namentlich aus den Fettsäuren, indem man diese durch Chlor oder Brom in gechlorte oder gebromte Säuren überführt und letztere mit Wasser zersetzt. Endlich entstehen sie, indem man an Aldehyde oder Ketone Blausäure anlagert und die sog. Cyanhydrine bildet und dann diese verseift, z. B.

1a. $CH_3.COOH + ClCl = HCl + CH_2Cl.COOH$ (Chloressigsäure).
1b. $CH_2Cl.COOH + HOH = HCl + CH_2OH.COOH$ (Glycolsäure).
2a. $CH_3.CHO + HCN = CH_3.CHOH.CN$ (Aldehydcyanhydrin).
2b. $CH_3.CHOH.CN + 2\,H_2O = NH_3 + CH_3.CHOH.COOH$ (Milchsäure).

Glycolsäure, $CH_2OH.COOH$, durch Erhitzen von Chloressigsäure mit Wasser darstellbar, kommt in den Blättern des wilden Weins vor und bildet sehr leicht in Wasser lösliche, bei 80° schmelzende Krystalle. Ihr Aethylester, $CH_2OH.CO_2C_2H_5$, siedet bei 160°, die Aethylglycolsäure, $CH_2(OC_2H_5).CO_2H$, bei 207°, der Aethylglycolsäureäthylester, $CH_2(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$, bei 130°. Erhitzt man Glycolsäure, so verwandelt sie sich unter Wasserabspaltung erst in sog. Glycolsäureanhydrid, $CH_2OH.CO.OCH_2.CO_2H$, dann in Polyglycolid, $(C_4H_4O_4)_n$, welches bei der Destillation im luftverdünnten Raum in **Glycolid**, $O\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, (Siedep. 86°) übergeht.

Oxypropionsäuren, $C_3H_6O_3$. Es giebt zwei Oxypropionsäuren, α-Oxypropionsäure oder Milchsäure, $CH_3.CHOH.COOH$, und β-Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure, $CH_2OH.CH_2.COOH$.

Milchsäure, $CH_3.CHOH.COOH$, Gärungsmilchsäure, Aethylidenmilchsäure, entsteht durch eine eigentümliche, durch den Milchsäurepilz bewirkte Gärung aus verschiedenen Zuckern und aus Stärke und findet sich deshalb in sauer gewordener Milch, im Sauerkraut etc. Sie entsteht beim Erhitzen von Zucker mit Kalk oder Baryt und Wasser auf 150—160°, ferner durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehyd.

Man stellt sie aus dem Zucker dar, indem man denselben entweder mit Kalkmilch auf 260° erhitzt oder der Milchsäuregärung unterwirft. Da der Milchsäurepilz gegen freie Säuren sehr empfindlich ist, setzt man zu einer verdünnten Zuckerlösung etwas Molken, welche die für Pflanzenernährung notwendigen Salze enthält, ferner Calciumcarbonat oder Natriumcarbonat und fügt den durch Reinkulturen gezüchteten, namentlich auf altem Käse reichlich vorhandenen Milchsäurepilz hinzu und überlässt die Masse einige Tage bei 35—40° der rasch verlaufenden Gärung. Das entstandene milchsaure Calcium oder Natrium wird in das Zinksalz übergeführt, dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die freie Milchsäure nach dem Abdampfen des Wassers im luftleeren Raum destilliert.

Sie bildet zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, geht beim Erhitzen in Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Lactid, $C_6H_8O_4 = \begin{array}{l} CH_3.CH.CO.O, \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\; | \\ \quad\quad O.CO.CH.CH_3 \end{array}$, (bei 124° schmelzende Tafeln) über.

Das Calciumsalz, $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, ist erst in 10 Teilen kalten Wassers löslich; das Zinksalz, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, in 58 Teilen; das gelbgrüne Eisenoxydulsalz, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, in 40 Teilen Wasser löslich.

Die Gärungsmilchsäure ist eine lose Verbindung zweier Milchsäuren, $CH_3.CHOH.COOH$, welche sich dadurch unterscheiden, dass die eine die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts, die andere ebenso stark nach links dreht. Die eine von beiden, die rechtsdrehende, kommt im Muskelsafte vor und heisst **Fleischmilchsäure,** die linksdrehende entsteht bei der Gärung von Zucker durch einen besonderen Pilz, beide aber kann man aus der gewöhnlichen Milchsäure

erhalten durch langsames Krystallisierenlassen des milchsauren Strychnins. Sie geben beide, im Gegensatze zur gewöhnlichen Milchsäure, ein leichtlösliches Zinksalz, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$. Ein Gemisch beider Säuren bildet die gewöhnliche Milchsäure.

Aus den gechlorten Aldehyden hat man durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure die gechlorten Milchsäuren, namentlich die Trichlormilchsäure, $CCl_3.CHOH.CO_2H$, dargestellt.

Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure, $CH_2OH.CH_2.CO_2H$, durch Oxydation des Propylenglycols, ferner durch Erwärmen der β-Chlor- oder Jodpropionsäure mit Wasser und Silberoxyd, endlich aus Aethylencyanhydrin, $CH_2OH.CH_2.CN$, darstellbar, ist nur als Syrup erhalten worden. Beim Erhitzen spaltet sie Wasser ab und geht in Acrylsäure, $CH_2{=}CH.CO_2H$, über.

Von Oxybuttersäuren seien erwähnt die

β-**Oxybuttersäure**, $CH_3.CHOH.CH_2.CO_2H$, durch Oxydation des Aldols oder durch Reduktion der Acetessigsäure erhalten, spaltet leicht Wasser ab und geht in Crotonsäure $CH_3.CH{=}CH.CO_2H$, über.

γ-Oxybuttersäure, $CH_2OH.CH_2.CH_2.COOH$, aus γ-Chlorbuttersäure darstellbar, spaltet sehr leicht Wasser ab und geht in Butyrolakton, $\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CO}_{O}$, (bei 206° siedende Flüssigkeit) über.

Wie oben erwähnt, gehen die γ- und die δ-Oxysäuren unter Abspaltung von Wasser in die Laktone über. Die **Laktone** sind neutrale, sehr beständige, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten. Der Uebergang in Lakton erfolgt bei den γ-Oxysäuren sehr leicht, schwieriger bei den δ-Oxysäuren; umgekehrt erfolgt die Umwandlung der Laktone in die Oxysäuren durch die Einwirkung von Wasser oder von Basen bei den γ-Laktonen schwieriger als bei den δ-Laktonen.

Man stellt die Laktone am besten aus γ- und δ-Halogenfettsäuren durch Kochen mit Wasser her. Die Halogenfettsäuren ihrerseits erhält man durch Addition von Bromwasserstoffsäure zu den ungesättigten Säuren, z. B.

1) $CH_3.CH{=}CH.CH_2.CO_2H + HBr$
$= CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H,$

2) $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H + HOH$
$= CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CO_2H + HBr.$

3) $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CO_2H$
$= \underbrace{CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO}_{O} + H_2O.$

Ferner können sie durch Reduktion der γ- oder δ-Ketonsäuren erhalten werden.

α-Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2.COH.CO_2H$, schmilzt bei 79°.

α-Oxycapronsäure, Leucinsäure, $C_6H_{12}O_3$, schmilzt bei 73°.

Im Anschluss an die Oxysäuren seien die **Amidosäuren** erwähnt, welche statt des alkoholischen Hydroxyls der Oxysäuren die Amidogruppe enthalten. Sie kommen zum Teil im Pflanzen- und Tierkörper vor und können dargestellt werden durch Einwirkung von Ammoniak auf die gechlorten oder gebromten Fettsäuren oder auf die aus Aldehyden oder Ketonen und Blausäure sich bildenden Cyanhydrine.

Da sie zugleich die Carboxyl- und die Amidogruppe enthalten, sind sie zugleich Säuren und Basen, d. h. bilden sie sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze. Die Amidoessigsäure z. B., $CH_2NH_2.CO_2H$, verbindet sich mit Natriumhydroxyd zu dem Natriumsalz, $CH_2NH_2.CO_2Na$, aber auch mit Salzsäure zu dem Chlorhydrat, $CO_2H.CH_2NH_2.HCl$. In freiem Zustande können sie ebenfalls als salzartige Verbindungen angesehen werden, als Ammoniumsalze, z. B. $\begin{array}{l} CH_2.NH_3 \\ | \quad\; | \\ CO\,.\,O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$, daher sind sie in freiem Zustande neutrale feste Körper, leicht in Wasser, nicht in Aether löslich. Auf Zusatz freier Basen oder freier Säuren wird die salzartige Bindung gelöst, sodass sie entweder wie Säuren oder substituiertes Ammoniak sich verhalten. Charakteristisch für die meisten von ihnen ist das schwer lösliche Kupfersalz.

Selbstverständlich kann in ihnen sowohl der Carboxylwasserstoff durch Alkyl ausgetauscht werden, sodass die Amidosäureester entstehen, welche basische Eigenschaften besitzen, als auch die beiden Amidwasserstoffe durch Alkyl oder Säurereste vertreten werden. Aber ebenso wie die Aminbasen völlig substituierte Ammoniumsalze zu bilden vermögen, das Methylamin, CH_3NH_2, z. B. das Tetramethylammoniumchlorid, $(CH_3)_4NCl$, können auch die Amidosäuren vollständig substituierte Ammoniumsalze bilden, in denen das Carboxyl den Säurerest darstellt. So liefert die Amidoessigsäure ein charakteristisches Trimethylderivat, $\begin{array}{l} CH_2.N(CH_3)_3 \\ | \quad\; | \\ CO\,.\,O \end{array}$, das Betaïn (s. S. 122). Die Amidosäuren sind isomer den Oxysäureamiden, die Amidoessigsäure, $CH_2NH_2.CO_2H$, isomer dem Glycolsäureamid, $CH_2OH.CONH_2$. Durch salpetrige Säure werden sie in Oxysäuren übergeführt.

Amidoessigsäure, Glycocoll, Leimzucker, Glycin, $CH_2.NH_2.CO_2H$ oder $\begin{array}{l} CH_2.NH_3 \\ | \quad\;\; | \\ CO\,.\,O \end{array}$, entsteht beim Kochen von Leim mit verdünnter Schwefelsäure, ferner durch Zersetzung der Hippursäure und durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure. Sie bildet grosse rhombische, bei 232° schmelzende Krystalle, löst sich leicht in Wasser, ist unlöslich in Alkohol und Aether und besitzt süsslichen Geschmack.

Das charakteristische Kupfersalz, $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, wird durch Auflösen von Kupferoxyd in heisser Glycocolllösung erhalten und bildet dunkelblaue Nadeln; der Aethylester, $CH_2NH_2.CO_2C_2H_5$, (bei 149° siedend) entsteht als salzsaures Salz beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Glycocoll und Alkohol. Die Ester des Glycocolls zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch salpetrige Säure in sog. Diazoverbindungen übergeführt werden können. So liefert der salzsaure Glycocollaethylester mit salpetrigsaurem Natrium zunächst das salpetrigsaure Salz des Esters neben Chlornatrium:

$$CO_2C_2H_5.CH_2NH_2.HCl + NaNO_2 = NaCl + CO_2C_2H_5.CH_2.NH_2.HNO_2.$$

Dieses Salz aber zersetzt sich schnell unter Abspaltung von Wasser zu Diazoessigester:

$$HNO_2.H_2N.CH_2.CO_2C_2H_5 = 2H_2O + N_2CH.CO_2C_2H_5.$$

Die **Diazoessigester** sind angenehm riechende Flüssigkeiten, aus denen nicht die freie Diazoessigsäure, aber deren Salze dargestellt werden können.

Auch die Ester anderer Amidosäuren liefern mit salpetriger Säure analog zusammengesetzte Diazoverbindungen.

Methylglycocoll, Sarkosin, $CH_2(NHCH_3).CO_2H$, durch Zersetzen des Kreatins oder durch Einwirkung von Methylamin auf Chloressigsäure zu erhalten, schmilzt bei 210° und ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Trimethylglycocoll oder Betain s. S. 122.

Den sekundären und tertiären Aminen entsprechen Diglycocoll, $NH(CH_2CO_2H)_2$, und Triglycocoll, $N(CH_2CO_2H)_3$, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure entstehen.

α-**Amidopropionsäure, Alanin,** $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehydammoniak erhalten, bildet süsslich schmeckende, bei etwa 250° schmelzende Nadelbüschel. Das β-Alanin, $CH_2(NH_2).CH_2.CO_2H$, aus β-Jodpropionsäure und Ammoniak erhalten, schmilzt bei 196° unter Spaltung in Ammoniak und Acrylsäure.

α-Amidocapronsäure, $C_4H_9.CH(NH_2).CO_2H$, **Leucin,** kommt in verschiedenen tierischen Flüssigkeiten vor (Bauchspeicheldrüse, Milz, Pankreas) und bildet bei 170° schmelzende glänzende Schuppen.

Die Amidosäuren gleichen den Oxysäuren darin, dass die β-Amidosäuren (z. B. β-Alanin) leicht Ammoniak abspalten und in ungesättigte Säuren übergehen, die γ- und δ-Amidosäuren hingegen leicht Wasser abspalten und ringförmige, den Laktonen entsprechende, als **Laktame** bezeichnete Verbindungen bilden, z. B. geht $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ γ-Amidobuttersäure über in

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ |\qquad\quad\;\; | \\ NH\text{———}CO \end{array}$$

Butyrolaktam.

Auch von ungesättigten Säuren leiten sich Oxy- und Amidosäuren ab, welche hier übergangen werden können.

F. Als Oxydationsprodukte der Oxysäuren können die Aldehyd- und Ketonsäuren betrachtet werden. Von den Aldehydsäuren ist nur bekannt die

Glyoxylsäure, $CHO.COOH$, oder vielmehr $CH(OH)_2.COOH$, sowohl durch Oxydation von Alkohol oder Glycol oder Glyoxal, als auch durch Erhitzen von Dichloressigsäure mit Wasser zu erhalten, bildet rhombische Prismen von der Zusammensetzung $C_2H_4O_4$. Auch ihre Salze leiten sich von der Säure $C_2H_4O_4$ ab.

Wichtiger sind die **Ketonsäuren.** Die α- und γ-Ketonsäuren sind auch in freiem Zustande beständig, die β-Ketonsäuren zersetzen sich in freiem Zustande sehr leicht.

α-Ketonsäuren.

Brenztraubensäure, $CH_3.CO.COOH$, durch Destillation der Weinsäure, $C_4H_6O_6$, darstellbar, entsteht auch durch Zersetzung des Acetylcyanids, $CH_3.CO.CN$, mit Salzsäure und ist eine farblose, stechend riechende, bei 165° unter teilweiser Zersetzung siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur erstarrt und dann bei +12° schmilzt. Durch nascierenden Wasserstoff geht sie in Milchsäure über. Ihr Aethylester siedet bei 144°.

β-Ketonsäuren.

Acetessigsäure, $CH_3.CO.CH_2.COOH$, entsteht aus ihrem Ester beim Zusammenstehen desselben mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge und ist eine dicke Flüssigkeit, die sehr leicht in Kohlensäure und Aceton zerfällt. Ebenso sind ihre Salze wenig beständig. Von viel grösserer Wichtigkeit sind ihre Ester.

Acetessigester (z. B. der Aethylester, $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$,) entstehen durch Einwirkung von Natrium auf die Essigester

$$\begin{aligned} &CH_3.COOC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5 \\ &= CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_2H_5OH. \end{aligned}$$

Hierbei entsteht zunächst die Natriumverbindung $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$, welche durch Säuren leicht zum freien Acetessigester zersetzt wird. Es ist bemerkenswert, dass Natrium auf völlig reinen Essigester nicht einwirkt, sondern nur, wenn der Essigester eine geringe Menge Alkohol enthält. Es bildet sich nämlich alsdann durch den Alkohol Natriumalkoholat, und letzteres spaltet zwei Moleküle des Essigesters, um Acetessigester zu erzeugen, so dass die Reaktion in folgender Weise verläuft:

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H;$$

$$CH_3.CO.OC_2H_5 + C_2H_5ONa = CH_3.C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases},$$

$$CH_3.C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases} + CH_3.COOC_2H_5$$

$$= CH_3.C(ONa)=CH\cdot COOC_2H_5 + 2\,C_2H_5OH.$$

Die so entstehende ungesättigte Natriumverbindung setzt sich bei manchen Reaktionen um zu $CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5$.

Der **Acetessigsäureäthylester** ist eine angenehm riechende, bei 181° siedende Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich ist und mit Eisenchlorid tief violett gefärbt wird. Durch Alkalien erleidet er schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung nach zwei Richtungen; entweder wird er in Aceton, Kohlensäure und Alkohol ($CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_6O$), oder in zwei Moleküle Essigsäure und in Alkohol gespalten: $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + 2H_2O = CH_3.COOH + CH_3.COOH + C_2H_6O$. In beiden Fällen findet zunächst Verseifung statt, und es entsteht das Salz der Acetessigsäure: $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + NaHO = CH_3.CO.CH_2.CO_2Na + C_2H_6O$. Das acetessigsaure Salz aber wird durch die weitere Einwirkung des Alkalis in zwei Moleküle gespalten, indem die Elemente des NaOH entweder beim CH_2 oder beim CO eintreten:

1) $CH_3.CO.CH_2.CO_2Na + HONa = CH_3.CO.CH_3 + Na_2CO_3$,
2) $CH_3.CO.CH_2.CO_2Na + HONa = CH_3.COONa + CH_3.CO_2Na$.

Durch verdünnte Alkalien wird hauptsächlich die „Ketonspaltung", durch konzentrierte Alkalien hauptsächlich die „Säurespaltung" bewirkt. Auch durch Kochen mit Säuren erleidet der Acetessigester Zersetzung, und zwar die Ketonspaltung.

Infolge seiner grossen Reaktionsfähigkeit gehört der Acetessigester oder vielmehr seine Natriumverbindung zu den wichtigsten organischen Verbindungen. Fügt man nämlich metallisches Natrium zum Acetessigester oder auch eine Lösung von

Natrium in absolutem Alkohol, so entsteht die Natriumverbindung $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$, welche mit Halogenalkylen und Halogensäureestern oder Säurechloriden mit Leichtigkeit unter Bildung von Halogennatrium reagirt, z. B. $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + C_2H_5Br = NaBr + CH_3.CO.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}.CO_2C_2H_5$

Aethylacetessigester.

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + CH_2Cl.CO_2C_2H_5 = NaCl + CH_3.CO.\underset{\underset{CH_2CO_2C_2H_5}{|}}{CH}.CO_2C_2H_5$$

Acetylbernsteinsäureester,

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + CH_3.COCl = NaCl + CH_3.CO.\underset{\underset{CH_3.CO}{|}}{CH}.CO_2C_2H_5$$

Diacetylessigester.

Die so entstandenen Verbindungen vermögen aber das an dem ursprünglichen CH_2 noch befindliche H mit gleicher Leichtigkeit abermals durch alle möglichen Radikale zu ersetzen, wenn sie durch Natrium oder Natriumalkoholat wieder in die Natriumverbindungen übergeführt und letztere mit Halogenverbindungen erwärmt werden, z. B.

$$CH_3.CO.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CNa}.CO_2C_2H_5 + C_3H_7Br = NaBr + CH_3.CO.C\begin{cases}CO_2C_2H_5\\C_3H_7\\C_2H_5\end{cases}$$

Aethylpropylacetessigester.

Man hat auf diesem Wege eine fast unübersehbare Zahl von Verbindungen aus dem Acetessigester dargestellt. Alle diese Verbindungen werden durch verdünnte Alkalien in derselben Weise wie der Acetessigester selbst zersetzt, und man erhält aus den alkylierten und dialkylierten Acetessigestern entweder Ketone oder höhere Fettsäuren neben Essigsäure, z. B.

1 a. $CH_3.CO.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}.CO_2C_2H_5 + 2\,NaOH = \underset{\text{Methylpropylketon}}{CH_3.CO.CH_2.C_2H_5} + Na_2CO_3 + C_2H_6O,$

1 b. $CH_3.CO.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}.CO_2C_2H_5 + 2\,NaOH = CH_3COONa + \underset{\text{Buttersäure}}{C_2H_5.CH_2.CO_2Na} + C_2H_6O,$

2 a. $CH_3.CO.C\begin{cases}CO_2C_2H_5\\C_3H_7\\C_2H_5\end{cases} + 2\,NaOH = \underset{\text{Methylhexylketon}}{CH_3.CO.CH\begin{cases}C_2H_5\\C_3H_7\end{cases}} + Na_2CO_3 + C_2H_6O,$

$$2\,b.\quad CH_3.CO.C\begin{cases}CO_2C_2H_5\\C_3H_7\\C_2H_5\end{cases} + 2\,NaOH = CH_3CO_2Na$$

$$+ \begin{matrix}C_3H_7\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2Na + C_2H_6O.$$

Aethylpropylessigsäure

Aus den anderweitig substituierten Acetessigestern erhält man Ketonsäuren (aus Acetylbernsteinsäure z. B. die Lävulinsäure) oder Diketone u. s. w. in genau gleicher Zersetzungsart.

Als Ketonsäuren vereinigen sich auch die Acetessigester mit Ammoniak, Aminbasen, Hydrazinen, Hydroxylamin. Zunächst bildet sich ein Additionsprodukt, aus welchem aber sehr bald Wasser und dann Alkohol abgespalten wird. So liefert Ammoniak folgende Körper:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + NH_3 = CH_3.C<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}.CH_2.CO_2C_2H_5$$

$$= H_2O + CH_3.C(NH_2)=CH.CO_2C_2H_5,$$

$$CH_3.C(NH_2)=CH.CO_2C_2H_5 + NH_3 = C_2H_6O$$

$$+ CH_3.C(NH_2)=CH.CONH_2.$$

Mit Hydrazin und dessen substituierten Derivaten liefert der Acetessigester die Pyrazolone nach folgender Gleichung

$$1)\quad CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + NH_2.NH_2 = CH_3.\underset{\underset{NH}{|}}{C}=CH.CO_2C_2H_5$$

$$NH_2$$

$$+ H_2O = \underset{\underset{NH}{|}}{CH_3}.\underset{\underset{NH}{|}}{C}=CH-CO + C_2H_5OH.$$

Methylpyrazolon.

Mit Hydroxylamin, NH_2OH, liefert er zunächst β-Isonitrosobuttersäureester, $CH_3.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.CH_2.CO_2C_2H_5$, welcher sehr leicht in Methylisoxazolon, $CH_3.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.CH_2.\underset{\underset{O}{|}}{CO} + C_2H_6O$, übergeführt werden kann.

Mit salpetriger Säure liefert er α-Isonitrosoacetessigester, $CH_3.CO.C(N.OH).CO_2C_2H_5$, welcher leicht in Alkohol, Kohlensäure und Isonitrosoaceton, $CH_3.CO.CH=N.OH$, zerfällt.

Mit Harnstoff liefert er Methylurazil, $CH_3.\underset{\underset{NH}{|}}{C}=CH.\underset{\underset{NH}{|}}{CO}$, u. s. w.

γ-Ketonsäuren.

Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2, CH_2.CO_2H$, (Acetylpropionsäure) zuerst aus dem Fruchtzucker (Lävulose) dargestellt, wird durch Kochen von Stärke oder Rohrzucker mit Salzsäure erhalten und bildet bei 32° schmelzende, bei 239° siedende Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether

leicht löslich sind. Gegen Ammoniak, Aminbasen, Hydrazine und Hydroxylamin verhält sie sich wie ein Keton, indem sie Sauerstoff gegen stickstoffhaltige Radikale austauscht und dann leicht den Laktonen entsprechende Verbindungen bildet: z. B.

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + NH_2.NH_2 = CH_3.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.CH_2.CH_2.\underset{\underset{NH}{|}}{CO}.$$

Zweibasische Säuren. Dicarbonsäuren.

Zweibasische Säuren, d. h. solche, bei denen zwei Carboxylgruppen im Molekül vorhanden sind, kommen zum Teil in der Natur vor, zum Teil können sie dargestellt werden: 1) durch Oxydation aus den ihnen entsprechenden Glycolen oder Aldehyden oder Oxysäuren oder Aldehydsäuren; 2) durch Zersetzen der Dicyanide, z. B. Aethylencyanid, $CN.CH_2.CH_2.CN$, oder der Cyansäuren, z. B. Cyanessigsäure, $CN.CH_2.CO_2H$, mit Säuren oder Basen; 3) aus Acetessigester und Malonsäureester und Zerlegen der zunächst entstandenen Acetylverbindungen.

Aus Acetessigester lässt sich mit Hülfe der Natriumverbinduug und gechlorter Säureester der Ester der Acetylverbindung jeder zweibasischen Säure darstellen, z. B.

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + Cl.CH_2.CO_2C_2H_5$$
$$= NaCl + CH_3.CO.CH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CH_2.CO_2H_5.\end{cases}$$

Durch konzentrierte Kalilauge werden diese Ester in Essigsäure und zweibasische Säuren zerlegt:

$$CH_3.CO.CH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CH_2.CO_2C_2H_5\end{cases} + 3KHO$$
$$= CH_3CO_2K + \begin{matrix}CH_2.CO_2K\\|\\CH_2.CO_2K\end{matrix} + 2C_2H_6O.$$

Genau ebenso wie Acetessigester verhält sich der Ester der Malonsäure, $CO_2H.CH_2.CO_2H$. In dem Ester dieser Säure $CH_2\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}$ kann jedes der beiden Wasserstoffatome des CH_2 durch Natrium ausgetauscht werden; der so entstehende Natriummalonsäureester lässt seinerseits sehr leicht sein Natrium durch Alkyle (und andere Radikale) ersetzen, wenn er mit einer Halogenverbindung derselben erwärmt wird. Man braucht zu dem Malonsäureester nur die berechnete Menge Natriumalkoholat hinzuzufügen und z. B. mit Aethylbromid zu erwärmen, um Aethylmalonsäureester und aus diesem Aethylmalonsäure zu gewinnen:

$$CHNa\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + C_2H_5Br = NaBr + C_2H_5.CH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5.\end{cases}$$

Bei den höheren Gliedern sind selbstverständlich zahlreiche Isomerien möglich, so z. B. bei der Säure $C_5H_8O_4$ folgende vier: 1) $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ Glutarsäure, 2) $CO_2H.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CH_2.CO_2H$ Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure, 3) $CO_2H.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}.CO_2H$ Aethylmalonsäure, 4) $CO_2H.C(CH_3)_2.CO_2H$ Dimethylmalonsäure.

Hervorzuheben ist noch, dass die Oxalsäure, die Malonsäure und deren alkylierte Derivate (Methylmalonsäure, Aethylmalonsäure u. s. w.) beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und in einbasische Säuren übergehen, z. B.

$CO_2H.CO_2H = CO_2 + HCO_2H$, Ameisensäure,
$CO_2H.CH_2.CO_2H = CO_2 + CH_3.CO_2H$, Essigsäure,
$CO_2H.CH(CH_3).CO_2H = CO_2 + CH_3.CH_2.CO_2H$, Propionsäure etc.

Dagegen gehen die Bernsteinsäure, $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$, und ihre alkylierten Derivate und die Glutarsäure, $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, und deren alkylierte Derivate beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Anhydride über, z. B.

$$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\Big\rangle O.$$

$$CH_2\Big\langle\begin{matrix} CH_2.COOH \\ CH_2.COOH \end{matrix} = H_2O + CH_2\Big\langle\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\Big\rangle O.$$

Dadurch entstehen ringförmig geschlossene Verbindungen, deren Ring aus fünf oder sechs Gliedern sich zusammensetzt. Schon bei den Oxysäuren haben wir erfahren, dass die γ- oder δ-Oxysäuren leicht unter Abspaltung von Wasser in die sogen. Laktone sich verwandeln, z. B. γ-Oxybuttersäure, $CH_2(OH).CH_2.CH_2.COOH$, in Butyrolakton, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O$, δ-Oxyvaleriansäure, $CH_2OH.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, in Valerolakton, $CH_2\Big\langle\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O$. Wie man sieht, handelt es sich auch hier um die Entstehung fünf- oder sechsgliedriger ringförmig gebundener Stoffe. Ein derartiger Ringschluss erfolgt überall da leicht, wo durch Austritt von Wasser oder Ammoniak ein fünf- oder sechsgliedriger Ring sich bilden kann. So sind, wie wir gesehen haben, die γ- und δ-Amidosäuren geneigt, Wasser abzuspalten und Laktame zu bilden, z. B. $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle NH$ aus $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, oder die γ- und δ-Diamine Ammoniak abzuspalten und Imine zu erzeugen, z. B. $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (Tetramethylendiamin) $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle NH$ (Pyrrolidin) (s. S. 123). Wir kommen später auf diese sehr wichtige Thatsache zurück.

Diejenigen Dicarbonsäuren, bei denen die beiden CO_2H durch mehr als 4 Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, sind entweder unzersetzt flüchtig oder zersetzen sich beim Erhitzen tiefgreifend unter Verkohlung.

Oxalsäure, Kleesäure, *Acidum oxalicum*, COOH.COOH, kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet als Natrium-, Kalium- oder Calciumsalz, im Tierkörper als Calciumsalz vor, entsteht durch Oxydation sehr vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich der Fette, Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Gummi, Holzfaser) und wird durch Schmelzen von Sägemehl mit Kalium oder Natriumhydroxyd dargestellt.

Sie krystallisiert mit $2H_2O$ in wasserhellen monosymmetrischen Prismen und wird bei 100°, ebenso durch konzentrierte Schwefelsäure wasserfrei. Ihre Zusammensetzung ist also eigentlich $C(OH)_3.C(OH)_3 = C_2H_6O_6$. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt wasserhaltig bei 101°, wasserfrei bei 190° und wirkt giftig. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° sublimiert sie, bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich zum Teil in Kohlensäure und Ameisensäure, zum Teil in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2; \quad C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Vollständig erleidet sie die erstere Zersetzung beim Erwärmen mit Glycerin (s. S. 61), die letztere beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Sie wirkt reduzierend, indem sie sich zu Kohlensäure oxydiert.

Von ihren Salzen sind hervorzuheben: das saure oxalsaure Kalium, Kleesalz, C_2HKO_4, wenig löslich in kaltem Wasser; das saure oxalsaure Ammonium, $C_2H(NH_4)O_4$, welches beim Erhitzen Wasser abspaltet und Oxaminsäure giebt, $COOH\text{-}CO(NH_2)$, und das neutrale Ammoniumsalz, $C_2(NH_4)_2O_4$, welches beim Erhitzen in gleicher Weise Oxamid giebt, $CONH_2\text{-}CO(NH_2)$. Endlich das Kalksalz ($C_2CaO_4 + H_2O$), 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.

Oxalsäureester: Oxalsäuremethylester, $CO_2CH_3.CO_2CH_3$, bei 51° schmelzender, bei 162° siedender Körper, welcher zur Reindarstellung des Methylalkohols dient; **Oxalsäureäthylester**, $CO_2C_2H_5.CO_2C_2H_5$, bei 186° siedende Flüssigkeit, vereinigt sich bei Gegenwart von Natriumalkoholat mit Essigester zu Oxalessigester, $CO_2C_2H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Die Oxalsäure bildet zwei Amidoderivate:

Oxaminsäure, $CO_2H.CONH_2$, durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniums oder durch Kochen des Oxamids mit wässerigem Ammoniak entstehend ($CONH_2.CONH_2 + H_2O = CO_2NH_4.CONH_2$), ist ein bei 210° unter Zersetzung schmelzendes Pulver.

Oxamid, $CONH_2.CONH_2$, entsteht sehr leicht auf Zusatz von Ammoniak zu Oxalsäureester und ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird es in Cyan, CN.CN, S. 110, übergeführt.

Malonsäure, $COOH.CH_2.COOH$ oder $C_3H_4O_4$, zuerst durch Oxydation aus der Aepfelsäure erhalten, wird aus der Cyanessigsäure, $CH_2(CN).CO_2H$, dargestellt, schmilzt bei 134° und zersetzt sich in höherer Temperatur zu Kohlensäure und Essigsäure.

Das Bariumsalz, $C_3H_2O_4Ba + 2H_2O$, und das Calciumsalz, $C_3H_2O_4Ca + 2H_2O$, sind in Wasser schwer löslich.

Ihre **Ester** werden entweder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Malonsäure oder der Cyanessigsäure dargestellt und sind farblose Flüssigkeiten, welche wegen ihrer früher erwähnten Eigenschaft, die beiden H des CH_2 nacheinander gegen Natrium auszutauschen und Natriummalonsäureester, z. B. $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$, zu bilden, von hervorragender Bedeutung für die Synthese organischer Verbindungen geworden sind.

Der Methylester, $CH_2(CO_2CH_3)_2$, siedet bei 181°, der Aethylester, $CH_2(CO_2C_2H_5)_2$, bei 198°.

Von der Malonsäure leiten sich die beiden Oxymalonsäuren, Tartronsäure, $CO_2H.CHOH.CO_2H$, und Mesoxalsäure, $CO_2H.C(OH)_2.CO_2H$, ab.

Tartronsäure, $CO_2H.CH(OH)CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf den Aethylester der Trichlormilchsäure, $CCl_3.CHOH.CO_2H$, und krystallisiert in grossen, farblosen Prismen, welche bei 184° schmelzen, indem sie sich in Kohlensäure, Wasser und Glycolid, $C_4H_4O_4$, zersetzen.

Mesoxalsäure, $CO_2H.C(OH)_2.CO_2H$, aus der Dibrommalonsäure, $CO_2H.CBr_2.CO_2H$, mittels Silberoxyd zu erhalten, krystallisiert in farblosen, leicht zerfliesslichen, bei 115° schmelzenden, krystallwasserhaltigen Säulen, ist zweibasisch, aber sehr unbeständig. Sie wird leicht zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydiert:

$$C_3H_4O_6 + O = C_2H_2O_4 + CO_2 + H_2O.$$

Von den Homologen der Malonsäure, welche bequem aus Natriummalonsäureester und Alkylhalogenen darstellbar sind, seien erwähnt:

Methylmalonsäure, Isobernsteinsäure, $CH_3.CH(CO_2H)_2$, auch aus Cyanpropionsäure, $CH_3.CH(CN).CO_2H$, darstellbar, isomer der Bernsteinsäure, leicht in Wasser löslich, schmilzt bei 130° und zerfällt bei 150° in Kohlensäure und Propionsäure. Ihr Aethylester siedet bei 196°.

Aethylmalonsäure, $C_2H_5.CH(CO_2H)_2$, schmilzt bei 111°, die ihr isomere **Dimethylmalonsäure,** $(CH_3)_2.C.(CO_2H)_2$, bei 117°.

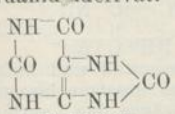
Die alkylierten Malonsäuren zerfallen alle beim Erhitzen in Kohlensäure und Fettsäuren.

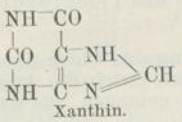
Harnsäuregruppe.

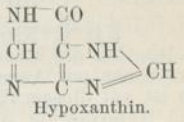
Von der Mesoxalsäure leitet sich eine Anzahl wichtiger im Tier- und Pflanzenkörper vorkommender und durch Zerfall der Eiweissstoffe entstandener Verbindungen ab, deren Hauptglied die Harnsäure ist. Es sind namentlich

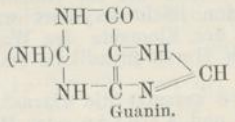
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$,		
Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$,	Guanin	$C_5H_5N_5O$,
Hypoxanthin	$C_5H_4N_4O$,	Adenin	$C_5H_5N_5$.

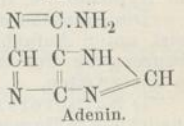
Die ersten drei sind Harnstoffderivate, das Guanin ein Guanidinderivat. Ihre Konstitution ist:


Harnsäure.


Xanthin.

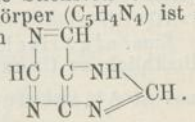

Hypoxanthin.


Guanin.


Adenin.

Ausserdem kommen in der Natur vor die drei Dimethylxanthine, Trimethylxanthin (Coffeïn) und Dimethylhypoxanthin (Carnin).

Alle diese Verbindungen bestehen aus einem sechsgliedrigen und einem fünfgliedrigen, je zwei Atome Stickstoff enthaltenden Ringe. Der ihnen zu Grunde liegende Körper ($C_5H_4N_4$) ist **Purin** genannt worden und hat die Konstitution

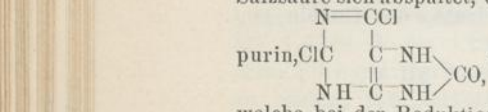


Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, kommt frei und in Form von Salzen im Harne aller Wirbeltiere vor, in geringer Menge im Harne der Säugetiere (in sehr geringer Menge bei den

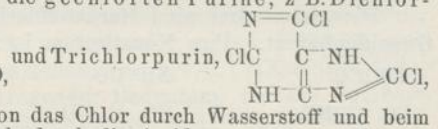
Pflanzenfressern, bei welchen sie durch die Hippursäure ersetzt wird), reichlich in den Sekreten der Vögel, Amphibien und vieler Insekten. Zuweilen setzt sie sich in der Harnblase ab und bewirkt die Entstehung von Blasensteinen. Auch ist sie die Ursache gichtischer Leiden, weil sie sich in den Gelenken in fester Form absetzt. Sie wird aus den Schlangenexkrementen, die der Hauptmasse nach aus harnsaurem Ammonium bestehen, dargestellt. Sie ist ein weisses leichtes krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit Basen bildet sie zwei Reihen von Salzen, welche fast alle schwer löslich sind, etwas leichter löslich ist das Lithiumsalz und namentlich einige Salze mit organischen Basen, wie z. B. das Piperazinsalz, $C_5H_4N_4O_3 . C_4H_8(NH)_2$, welche deshalb bei gichtischen Leiden Anwendung finden.

Aus der Harnsäure sind alle theoretisch möglichen Methylharnsäuren, ferner Dimethylderivate etc. dargestellt worden.

Durch Phosphorchlorid werden in der Harn äure die Sauerstoffatome durch Chlor ausgetauscht, und es entstehen, indem gleichzeitig Salzsäure sich abspaltet, die gechlorten Purine, z B. Dichlorpurin,



und Trichlorpurin,



welche bei der Reduktion das Chlor durch Wasserstoff und beim Erwärmen mit Ammoniak durch die Amidgruppe ersetzen lassen. Es ist auf diesem Wege gelungen, aus der Harnsäure das Xanthin und Hypoxanthin, das Guanin und das Adenin darzustellen.

Die Harnsäure kann leicht oxydiert werden, dabei findet meist unter Aufnahme der Elemente des Wassers zunächst eine Absprengung des einen Harnstoffradikals statt, schliesslich auch die des zweiten.

1) Salpetersäure zersetzt die Harnsäure bei gemässigter Einwirkung in Harnstoff und Alloxan oder Mesoxylharnstoff $C_4H_2N_2O_4 = CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>CO$, bei stärkerer Einwirkung, z. B. beim Eindampfen der Harnsäure mit Salpetersäure, entsteht Parabansäure oder Oxalylharnstoff, $C_3H_2N_2O_3 = CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}$.

2) Eine alkalische Harnsäurelösung oxydiert sich an der Luft allmählich zu Uroxansäure, $C_5H_5N_4O_6$. durch Kaliumpermanganat zu Allantoïn $C_4H_6N_4O_3 = CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CH.NH.CO.NH_2\end{smallmatrix}$.

Behandelt man das Alloxan mit Zink und Salzsäure, so wird es zu Dialursäure oder Tartronylharnstoff, $C_4H_4N_2O_4 = CO<\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}>CHOH$, reduziert.

Zwischen dem Alloxan und seinem Reduktionsprodukt, der Dialursäure, giebt es ein Zwischenprodukt, in welches sich sowohl das Alloxan bei nicht vollständiger Reduktion, wie auch die Dialursäure bei vorsichtiger Oxydation verwandeln, und welches schon entsteht, wenn man Alloxan mit Dialursäure (beide in Lösung) vermischt; es ist dies das Alloxantin $C_8H_6N_4O_8$, welches sehr schwer lösliche, sofort sich abscheidende Krystalle bildet.

Kocht man Alloxantin mit Chlorammoniumlösung, so spaltet es sich in Alloxan und Dialuramid oder Uramil, $C_4H_5N_3O_3 = CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>CH.NH_2$, welches in Wasser unlöslich ist und bei der Oxydation das Murexid, $C_8H_8N_6O_6$, d. i. das Ammoniumsalz der Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$, liefert:

$$2\,C_4H_5N_3O_3 + O = C_8H_8N_6O_6 + H_2O.$$

Murexid entsteht auch 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. Die Purpursäure, $CO<\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}>C\begin{smallmatrix}\text{———}\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}CO.NH\\CO.NH\end{smallmatrix}>CO$, ist in freiem Zustande nicht existenzfähig.

Erhitzt man Dialursäure mit Glycerin, so findet eine weitere Reduktion statt, und es entsteht Hydurilsäure, $C_8H_6N_4O_6$, $= CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>CH-CH<\begin{smallmatrix}CO-NH\\CO-NH\end{smallmatrix}>CO$, welche mit $2H_2O$ in schwer löslichen Prismen krystallisiert und bei weiterer Reduktion die Barbitursäure oder Malonylharnstoff, $C_4H_4N_2O_3 = CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>CH_2$, liefert. Letztere Verbindung, welche in grossen Prismen krystallisiert, durch Brom in Dibrombarbitursäure, $CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>CBr_2$, durch Salpetersäure in Nitrobarbitursäure, $CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>CH.NO_2$, durch salpetrige Säure in Isonitrosobarbitursäure, $CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CO\end{smallmatrix}>C=N(OH)$, übergeführt wird, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Malonsäure, $COOH.CH_2.COOH$, und Harnstoff.

Durch Reduktionsmittel erhält man aus der Parabansäure zunächst ein dem Alloxantin entsprechendes Zwischenprodukt, das Oxalantin, $C_6H_6N_4O_6$, bei weiterer Reduktion die Allanturs äure oder Glyoxylharnstoff, $C_3H_4N_2O_3 = CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CH(OH)\end{smallmatrix}$, welche ihrerseits auf indirektem Wege reduziert werden kann zu Hydantoïn oder Glycolylharnstoff,

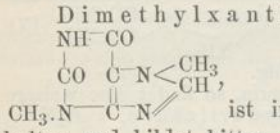
$$C_3H_4N_2O_2 = CO<\begin{smallmatrix}NH-CO\\NH-CH_2\end{smallmatrix}.$$

Hydantoïn bildet bei 206° schmelzende Nadeln und geht beim Kochen mit Barytwasser über in Hydantoïnsäure, $CO<\begin{matrix}NH_2\\NH.CH_2.CO_2H\end{matrix}$, welche auch durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff dargestellt werden kann, in grossen Prismen krystallisiert und bei stärkerer Einwirkung von Alkalien in Glycolsäure und Harnstoff zerfällt.

Das bei der Oxydation der Harnsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehende Allantoïn, $C_4H_6N_4O_3$ oder $CO<\begin{matrix}NH-CO\\NH-CH.NH.CO.NH_2\end{matrix}$, kommt in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im Harn der Kälber vor und bildet glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen.

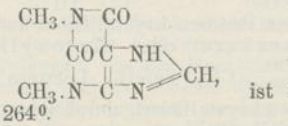
Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, ist ein normaler Bestandteil vieler tierischer Gewebe und bildet ein amorphes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen.

Dimethylxanthin, $C_7H_8N_4O_2$, 1) **Theobromin**



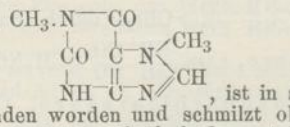
ist im Kakao *(Theobroma cacao)* enthalten und bildet bitter schmeckende Krystalle.

2) Theophyllin,



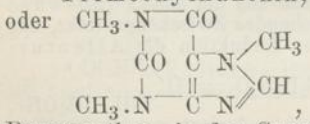
ist im Thee enthalten und schmilzt bei 264°.

3) Paraxanthin,



, ist in sehr geringer Menge im Harn aufgefunden worden und schmilzt oberhalb 280°. Alle drei Dimethylxanthine sind synthetisch dargestellt worden.

Trimethylxanthin, **Coffeïn** oder **Theïn**, $C_8H_{10}N_4O_2$ oder



, findet sich im Kaffee, Thee, Paraguaythee, in der Guarana, in den Cola-Nüssen und in geringer Menge im Kakao, krystallisiert mit $1H_2O$ in feinen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, verliert bei 120° sein Krystallwasser, schmilzt bei 234° und sublimiert bei

höherer Temperatur unzersetzt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. Innerlich genommen bewirkt es Zittern und Herzklopfen. Es findet als nervenerregendes Mittel vielfache Anwendung.

Hypoxanthin oder Sarkin, $C_5H_4N_4O$, kommt im Safte 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 ammoniakalischer Lösung giebt es mit Silbernitrat einen Niederschlag $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$. Neben ihm kommt im Muskelfleische vor

Carnin, $C_7H_8N_4O + H_2O$, ein farbloses in Wasser schwer lösliches Pulver, welches durch Salpetersäure in Hypoxanthin übergeht.

Guanin, $C_5H_5N_5O$, ist Hauptbestandteil der Spinnenexkremente, kommt ferner in geringer Menge im Guano vor und ist ein weisses Pulver, das sowohl mit Basen als auch mit Säuren sich verbindet. Durch Oxydation zersetzt es sich in Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure.

Adenin, $C_5H_5N_5$, entsteht neben Xanthin, Hypoxanthin und Guanin beim Kochen des Nucleins, einem Hauptbestandteil der Zellkerne der tierischen und pflanzlichen Gewebe von der Zusammensetzung $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$, mit verdünnten Säuren und krystallisiert mit $2H_2O$ in Nadeln.

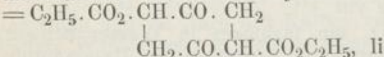
Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin, das Adenin in Hypoxanthin verwandelt.

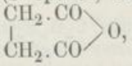
Von hoher Bedeutung sind die drei Dicarbonsäuren mit vier Kohlenstoffatomen: Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$ oder $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$, Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$ oder $CO_2H.CHOH.CH_2.CO_2H$, Weinsäure, $C_4H_6O_6$ oder $CO_2H.CHOH.CHOH.CO_2H$. Minder wichtig sind die Dicarbonsäuren, Oxalessigsäure, $C_4H_4O_5$ oder $CO_2H.CO.CH_2.CO_2H$, und Dioxyweinsäure, $C_4H_6O_8$ oder $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$.

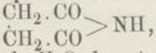
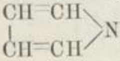
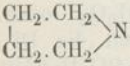
Bernsteinsäure, Succinylsäure, *Acidum succinicum*, $C_4H_6O_4$ oder $COOH.CH_2.CH_2.COOH$, findet sich fertig gebildet im Bernstein, in manchen Pflanzen und im tierischen Organismus. Sie entsteht in kleiner Menge bei der alkoholischen Gärung des Zuckers; durch Reduktion der Aepfelsäure und Weinsäure mittels Jodwasserstoffsäure; durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Aethylencyanid, $C_2H_4(CN)_2$: $C_2H_4(CN)_2 + 4H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2NH_3$, und wird durch Destillation des Bernsteins dargestellt.

Sie krystallisiert in monosymmetrischen Prismen, schmilzt bei 185^0, siedet unter teilweiser Anhydridbildung bei 235^0 und ist in Wasser und heissem Alkohol löslich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten.

Von ihren Salzen sind die der Alkalien sehr leicht in Wasser löslich, die der übrigen Metalle schwer oder gar nicht löslich.

Von ihren Estern ist der **Methylester**, $C_2H_4(CO_2.CH_3)_2$, bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei 19^0, der **Aethylester**, $C_2H_4(CO_2.C_2H_5)_2$, eine bei 218^0 siedende Flüssigkeit, welche mit Natrium den Succinylbernsteinsäureester, $C_{12}H_{16}O_6$  $= \begin{array}{l} C_2H_5.CO_2.CH.CO.CH_2 \\ \qquad\qquad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad CH_2.CO.CH.CO_2C_2H_5 \end{array}$, liefert, der bei 126^0 schmilzt und in naher Beziehung zur Terephtalsäure (s. später) steht.

Das Bernsteinsäureanhydrid,  $\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array}\!\!>O$, schmilzt bei 120^0 und siedet bei 261^0.

Durch Brom wird die Bernsteinsäure in Mono- und Dibrombernsteinsäure, $CO_2H.CHBr.CH_2.CO_2H$ und $CO_2H.CHBr.CHBr.CO_2H$, übergeführt, mit Phosphorpentachlorid liefert sie Succinylchlorid, $C_2H_4(COCl)_2$, eine ölige, bei 190^0 siedende, durch Wasser zersetzbare, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Ammoniak Succinamid, $C_2H_4(CONH_2)_2$, erzeugt. Dieses krystallisiert in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab und giebt Succinimid,  $\begin{array}{l} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{array}\!\!>NH$, welches gleichfalls in farblosen Nadeln mit 1 Mol. H_2O krystallisiert, bei 125^0 schmilzt und bei 287^0 siedet. Das Succinimid bildet Metallverbindungen, z. B. $C_4H_4O_2NAg$. Bei der Destillation über Zinkstaub geht es in Pyrrol,  $\begin{array}{l} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{array}\!\!>NH$, beim Kochen mit Natrium und Alkohol in Pyrrolidin,  $\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{array}\!\!>NH$, über (s. später).

Das Nitril der Bernsteinsäure, das **Aethylencyanid**, $C_2H_4(CN)_2$, erhält man durch Erwärmen von Aethylenbromid mit Cyankalium. Es ist eine durchsichtige, bei 54^0 schmelzende krystallinische Masse.

Aepfelsäure, *Acidum malicum*, $C_4H_6O_5$ oder $CO_2H.CHOH.CH_2.CO_2H$, 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 mit Jodwasserstoffsäure erhalten werden.

Sie wird gewöhnlich aus dem Saft der Vogelbeeren bereitet.

Sie bildet eine schwierig krystallisierende feste Masse, die an der Luft zerfliesst, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, bei 100° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Zur Bernsteinsäure steht sie in derselben Beziehung wie die Glycolsäure zur Essigsäure und wird durch Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure übergeführt. Mit chromsaurem Kalium digeriert, wird sie unter Kohlensäureabspaltung in Malonsäure verwandelt:

$$CO_2H.CH(OH).CH_2.COOH + O_2 = CO_2H.CH_2.COOH + CO_2 + H_2O.$$

Mit Hefe zusammengebracht erleidet sie eine eigentümliche Gärung und liefert Bernsteinsäure, Essigsäure und Buttersäure.

Die natürlich vorkommende Aepfelsäure dreht die Polarisationsebene nach links. Aus Asparagin bezw. Asparaginsäure erhält man eine ebenso stark nach rechts drehende Aepfelsäure. Die künstlich aus Bernsteinsäure dargestellte endlich ist optisch unwirksam, kann aber in optisch aktive Säure übergeführt werden. Wir werden diesen physikalischen Unterschied bei chemischer Identität in schärferer Weise bei der Weinsäure kennen lernen.

Eine zur Aepfelsäure in naher Beziehung stehende Amidoverbindung der Bernsteinsäure ist das **Asparagin**, $C_4H_8N_2O_3$ oder $CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CONH_2$.

Es kommt in den Spargeln, im Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen vor, krystallisiert mit $1\,H_2O$ in wasserhellen Prismen, ist löslich in Wasser und verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen. In Berührung mit faulenden Körpern geht es in Bernsteinsäure über, durch salpetrige Säure wird es zu Aepfelsäure zersetzt.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien tauscht es wie alle Säureamide das NH_2 des $CONH_2$ gegen Hydroxyl aus und geht in **Asparaginsäure**, Amidobernsteinsäure, $C_4H_7NO_4 = CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$, über.

Das Asparagin und die Asparaginsäure drehen die Ebene des polarisierten Lichts, und zwar kommt in der Natur meist das linksdrehende Asparagin vor (in den Wickenkeimen aber neben diesem auch das rechtsdrehende). Auf künstlichem Wege dargestelltes Asparagin, ebenso Asparaginsäure (z. B. aus Brombernsteinsäure oder deren Ester mittels Ammoniak) ist stets eine Verbindung von rechts- und linksdrehender Substanz. Das rechtsdrehende Asparagin besitzt süssen Geschmack, das linksdrehende schmeckt fade.

Weinsäure, *Acidum tartaricum* (Dioxybernsteinsäure), $C_4H_6O_6$ oder $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich in den Trauben vor. Sie entsteht durch Oxydation des Milchzuckers,

ferner aus der Dibrombernsteinsäure beim Kochen mit Silberoxyd.

Beim Lagern junger Weine setzt sich an die Wände der Fässer eine dicke Kruste an, welche das saure Kaliumsalz und das Calciumsalz der Weinsäure ist. Im Most sind beide gelöst, aber durch die fortschreitende Gärung des Mostes wird der Wein alkoholreicher, wodurch beide Salze aus dem Wein gefällt werden. Dieser Absatz des Weines heisst roher Weinstein und liefert das Material zur Darstellung der Weinsäure.

Die Weinsäure krystallisiert in monosymmetrischen Prismen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmeckt stark sauer und verbreitet, an der Luft erhitzt, den Geruch nach verbranntem Zucker. In wässeriger Lösung besitzt sie (und ihre Salze) die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts zu drehen.

Rasch erhitzt, schmilzt sie bei etwa 170°, ist aber nach dem Erkalten eine gummiartige Masse; der trockenen Destillation unterworfen, liefert sie eine grosse Anzahl von Produkten, unter denen die Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, und Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$, hervorzuheben sind. Durch konzentrierte Salpetersäure wird sie in den Salpetersäureester, $CO_2H.CH(ONO_2).CH(ONO_2).CO_2H$, Nitroweinsäure genannt, übergeführt, welche durch Wasser, am besten bei Gegenwart von salpetriger Säure, zu der sehr unbeständigen Dioxyweinsäure, $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$, deren Natriumsalz in Wasser schwer löslich ist, zersetzt wird. In wässeriger Lösung zerfällt die Dioxyweinsäure in Kohlensäure, Wasser und Tartronsäure, $C_3H_4O_5$ (s. S. 138).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Weinsäure zuerst zu Aepfelsäure, dann zu Bernsteinsäure reduziert.

Charakteristisch für die Weinsäure ist die Schwerlöslichkeit des sauren Kalium- und sauren Ammoniumsalzes. Von den neutralen Salzen, welche Tartrate heissen, sind die der Alkalien sehr leicht in Wasser löslich, die aller anderen Metalle unlöslich.

Hervorzuheben sind:

Weinstein, saures weinsaures Kalium, *Tartarus*, $C_4H_5KO_6$, in kaltem Wasser sehr schwer löslich und für die Weinsäure charakteristisch.

Neutrales Kaliumtartrat, $C_4H_4K_2O_6$, in Wasser leicht löslich. Durch Säuren wird dieses Salz in das saure Salz verwandelt.

Kalium-Natriumtartrat, $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, Seignettesalz, *Tartarus natronatus*, durch Sättigen von

Weinstein mit kohlensaurem Natrium darzustellen, bildet wasserhelle, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen.

Saures Ammoniumsalz, $C_4H_5(NH_4)O_6$, ist in Wasser schwer löslich, das neutrale Salz ist leicht löslich.

Calciumsalz, $C_4H_4CaO_4 + 4\,H_2O$, 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, $C_4H_4K(SbO)O_6 + {}^1/_2H_2O$, **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 brechenerregend. Bei 200° spaltet es ein Molekül Wasser ab und liefert die Verbindung $C_4H_2KSbO_6$.

Physikalisch lassen sich vier Modifikationen der Weinsäure unterscheiden, die jedoch in ihren chemischen Eigenschaften wenig verschieden sind:

1) **Inaktive Weinsäure,** Mesoweinsäure. Sie wirkt nicht auf polarisiertes Licht.

Sie entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Silberoxyd, aus Maleïnsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, aus Sorbin und Erythrit durch Oxydation mit Salpetersäure und neben Traubensäure beim Erhitzen der gewöhnlichen Weinsäure mit Wasser auf 165°. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, auch ihr saures Kaliumsalz ist leicht löslich. Mit Wasser auf 175° erhitzt, geht sie zum Teil in Traubensäure über.

2) **Traubensäure.** Diese wirkt zwar auch nicht auf polarisiertes Licht, kann aber in optisch wirksame Weinsäure übergeführt werden. Lässt man das Natriumammoniumsalz derselben, $C_4H_4Na(NH_4)O_6$, krystallisieren, so entstehen zwei Gattungen sonst gleicher Krystalle, die sich voneinander so unterscheiden, dass die eine Gattung genau das Spiegelbild der andern ist, namentlich dass eine hemiëdrische Fläche bei den einen rechts, bei den andern in gleicher Stellung links sich befindet. Trennt man jede Gattung durch Auslesen der Krystalle und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so geben die einen

3) Rechtsweinsäure, welche die Polarisationsebene nach rechts dreht, und die andern

4) Linksweinsäure, welche die Polarisationsebene 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.

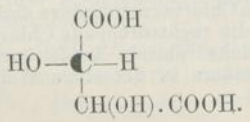
Die Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mit Salpetersäure, ferner bei der Oxydation von Fumarsäure mit Kaliumpermanganat, dann bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal, wobei zuerst das Additionsprodukt des Glyoxals mit der Blausäure sich bildet und dieses durch die Salzsäure zerlegt wird, endlich neben inaktiver Weinsäure beim Erhitzen von Rechtsweinsäure mit Wasser auf 165°, und krystallisiert mit 1 H_2O in rhombischen, langsam verwitternden Prismen. Ihre Salze gleichen im allgemeinen denen der Rechtsweinsäure.

Wie früher bei der Fleischmilchsäure (S. 128), bei der Aepfelsäure, beim Asparagin und bei der Asparaginsäure, lernen wir bei der Weinsäure die eigentümliche Fähigkeit mancher organischer Verbindungen kennen, in flüssigem Zustande, also in irgend einer Flüssigkeit gelöst, auf polarisiertes 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 Konzentration der Lösung. Wir werden später eine sehr grosse Zahl organischer Verbindungen zu besprechen Gelegenheit haben, welche diese Fähigkeit besitzen, optisch aktiv sind. Aber es verdient erwähnt zu werden, dass alle Verbindungen, welche in der Natur vorkommend optisch aktiv sind, oder welche, aus aktiven 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 „inaktiven“ Weinsäure erfahren, dass es zuweilen durch chemische Operationen gelingt, derartige inaktive Verbindungen in aktive überzuführen. Es ist nämlich ermittelt worden, dass einer jeden Substanz, welche die Polarisationsebene nach rechts zu drehen imstande ist, eine chemisch gleiche entspricht, welche genau um ebenso viele Grade nach links dreht, und dass die synthetisch dargestellten und deshalb optisch inaktiven Verbindungen aus gleichen Mengen rechts- und linksdrehender Verbindung bestehen, sodass die Wirkung der einen Hälfte auf das polarisierte Licht durch die gleich grosse, nach entgegengesetzter Richtung wirkende Kraft der anderen Hälfte aufgehoben wird. In sehr vielen

Fällen lässt sich mit Aufopferung eines Teils der Substanz aus derartigen „inaktiven“ oder „racemischen“ Verbindungen ein „aktiver“ Teil direkt isolieren, wenn man nämlich die Verbindung unter geeigneten Bedingungen, z. B. durch den Schimmelpilz, *Penicillium glaucum*, teilweise vergären lässt. Es wird hierbei hauptsächlich entweder der rechtsdrehende oder der linksdrehende Anteil zerstört, und der noch intakt gebliebene Rest zeigt Drehungsvermögen. (Säet man in Traubensäurelösung den Schimmelpilz aus, so wird die Rechtsweinsäure zerstört und Linksweinsäure bleibt übrig).

Besser noch ist es, wenn möglich, Salze der betreffenden Verbindung mit einer optisch aktiven Substanz darzustellen, wenn dieselbe, z. B. wie die Traubensäure, eine Säure ist, mit einer optisch aktiven Basis, und umgekehrt, und diese krystallisieren zu lassen. Es krystallisiert meist zuerst das Salz der einen Hälfte der Substanz, welche optisch aktiv ist, und dann das der anderen Hälfte, sodass auf diesem Wege die beiden isomeren Verbindungen nebeneinander gewonnen werden können.

Aber man hat noch eine weitere interessante Thatsache aufgefunden, welche alle optisch aktiven Substanzen gemeinsam haben, dass in ihnen nämlich wenigstens ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, dessen vier Affinitäten durch vier verschiedene Radikale gesättigt sind. In der Fleischmilchsäure z. B., $CH_3.CH(OH).CO_2H$, ist das mittlere Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CH_3; 4) mit CO_2H. In der Aepfelsäure z. B., $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H$, ist das dritte Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CO_2H; 4) mit $CH_2.CO_2H$, also wiederum mit vier untereinander verschiedenen Radikalen. In der Weinsäure endlich, $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H$, sind die beiden mittleren Kohlenstoffatome jedes mit vier verschiedenen Radikalen verbunden; 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CO_2H; 4) mit $CH(OH).CO_2H$. Noch klarer tritt dieser Umstand hervor, wenn wir die Weinsäure folgendermassen schreiben:



Ein derartiges Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist, bezeichnet man als **asymmetrisches Kohlenstoffatom.** Alle optisch aktiven Verbindungen enthalten wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sobald in einer optisch aktiven Verbindung durch irgend eine chemische Reaktion die Asymmetrie des Kohlenstoffs vernichtet wird, ist die neu entstehende Verbindung optisch inaktiv. Wenn z. B. in der Aepfelsäure, $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H$, das $CH(OH)$ in CH_2 verwandelt wird, ist die Asymmetrie des Kohlenstoffs nicht mehr vorhanden; denn es sind mit ihm zwei H, zwei miteinander identische Atome vereinigt. Die entstehende Verbindung $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$ (Bernsteinsäure) muss optisch inaktiv sein.

Jede Verbindung, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, kann in drei Modifikationen auftreten: 1) einer rechtsdrehenden, 2) einer ebenso stark linksdrehenden und 3) einer optisch inaktiven, „racemischen", welche letztere aus der Vereinigung je eines Moleküls der rechtsdrehenden mit einem Molekül der linksdrehenden Modifikation entstanden ist (vgl. z. B. Aepfelsäure).

Enthält jedoch eine Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, so ist noch eine vierte „inaktive" Modifikation möglich. Denn da das optische Drehungsvermögen der Substanz durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingt ist, so kann bei dem Vorhandensein von zwei derartigen Kohlenstoffatomen das eine die Wirkung des anderen ganz oder teilweise aufheben, weil es innerhalb des Moleküls eine der drehenden Kraft des anderen entgegengesetzte Wirkung besitzt. In der inaktiven Weinsäure (Mesoweinsäure) haben wir diese vierte Modifikation.

Von Interesse ist noch die Thatsache, dass man das Drehungsvermögen der Körper auch umzukehren vermag. So kennt man, wie oben S. 145 erwähnt ist, neben der in den sauren Früchten vorkommenden linksdrehenden Aepfelsäure auch die aus Asparaginsäure zu erhaltende rechtsdrehende Aepfelsäure, $CO_2H.CH_2.CHOH.CO_2H$. Wird eine der beiden Aepfelsäuren mit Phosphorpentachlorid erwärmt, so erhält man die Chlorbernsteinsäure, $CO_2H.CH_2.CHCl.CO_2H$, und zwar aus der rechtsdrehenden Aepfelsäure die linksdrehende Chlorbernsteinsäure und umgekehrt. Werden diese beiden Chlorbernsteinsäuren mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so gehen sie wieder in Aepfelsäure über, die rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure liefert auch rechtsdrehende Aepfelsäure, die linksdrehende Chlorbernsteinsäure linksdrehende Aepfelsäure. Dagegen liefert die rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure mit Natriumhydroxyd linksdrehende Aepfelsäure, und die linksdrehende Chlorbernsteinsäure in derselben Weise rechtsdrehende Aepfelsäure.

Ebenfalls als Dioxybernsteinsäure ist die Oxalessigsäure, $CO_2H.CO.CH_2.CO_2H$, zu betrachten, welche als freie Säure nicht beständig ist und deren Ester, $CO_2C_2H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf ein Gemisch von Oxalsäureester und Essigester entsteht, eine im luftverdünnten Raume unzersetzt siedende Flüssigkeit ist und ebenso wie Acetessigester beim Verseifen sich zersetzt entweder in Oxalsäure, Essigsäure und Alkohol, oder in Kohlensäure, Brenztraubensäure, $CH_3.CO.CO_2H$, und Alkohol.

Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure, $CH_3.CH<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, entsteht bei der trockenen Destillation der Weinsäure und schmilzt bei 112°. Bei 200° geht sie in ihr Anhydrid (bei 32° schmelzend, bei 247° siedend) über.

Dimethylbernsteinsäure. 1) Asymmetrische Dimethylbernsteinsäure, $(CH_3)_2.C<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, schmilzt bei 140°; 2) Symmetrische Dimethylbernsteinsäure, $\begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\|\\CH_3.CH.CO_2H\end{matrix}$, besitzt wie die Weinsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Man kennt zwei Isomere, von denen die eine, der Traubensäure entsprechend, bei 192° unter teilweisem Uebergang in ihr bei 38° schmelzendes Anhydrid schmilzt, die andere, weit leichter lösliche, bei 120° schmilzt und ein bei 87° schmelzendes Anhydrid bildet. Beide sind optisch inaktiv.

Trimethylbernsteinsäure, $CO_2H.CHCH_3.C(CH_3)_2.CO_2H$, schmilzt bei 151°, ihr Anhydrid bei 31°, Tetramethylbernsteinsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$, schmilzt bei 190° unter Uebergang in ihr bei 147° schmelzendes Anhydrid $C_8H_{12}O_3$.

Glutarsäure, $C_5H_8O_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, isomer der Brenzweinsäure, der Dimethylmalonsäure und Aethylmalonsäure, kann aus Trimethylencyanid dargestellt werden, schmilzt bei 97° und siedet fast unzersetzt bei etwa 300°.

Oxyglutarsäure, $CO_2H.CHOH.CH_2.CH_2.CO_2H$, aus Glutaminsäure durch salpetrige Säure zu erhalten, geht leicht in ihr bei 50° schmelzendes Lakton über. Glutaminsäure, $CO_2H.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$, und Glutamin, $C_5H_{10}N_2O_3$, kommen neben Asparaginsäure und Asparagin in Pflanzenkeimen vor. Man kennt drei Modifikationen, die rechtsdrehende, linksdrehende und optisch inaktive.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4 = CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$, zuerst durch Oxydation der Fette erhalten, schmilzt bei 148° und siedet bei 205°. Ihr Kalksalz giebt bei der trockenen

Destillation neben Calciumcarbonat Pentamethylenketon, $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$, welches bei 130° siedet.

Normale Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4 = CO_2H.(CH_2)_5.CO_2H$, entsteht bei der Oxydation der Fette, schmilzt bei 102°.

Korksäure, Suberinsäure, $C_8H_{14}O_4 = CO_2H.(CH_2)_6.CO_2H$, durch Oxydation von Kork erhalten, schmilzt bei 140°.

Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4 = CO_2H.(CH_2)_8.CO_2H$, entsteht bei der Oxydation der Fettsäuren und schmilzt bei 133°.

Ungesättigte Dicarbonsäuren.

Von den zweibasischen Säuren, in welchen Aethylenbindungen vorhanden sind, und welche sich deshalb wie die ungesättigten einbasischen Säuren hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Chlor, Brom, Jod, Brom- und Jodwasserstoff zu addieren, verhalten, sind einige aus Malonsäureester dargestellt worden, z. B. Methylenmalonsäure, $CH_2{=}C(CO_2H)_2$, Allylmalonsäure etc.

Von grösserem Interesse sind **Fumarsäure** und **Maleïnsäure**, beide $C_4H_4O_4$.

Erhitzt man Aepfelsäure auf 150°, so geht sie unter Wasserabspaltung über in Fumarsäure, $C_4H_4O_4$:

$$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H = CO_2H.CH{=}CH.CO_2H.$$

Die **Fumarsäure**, $CO_2H.CH{=}CH.CO_2H$, kommt in vielen Pflanzen vor, so im isländischen Moos, in *fumaria officinalis*, entsteht auch aus Chlor- oder Brombernsteinsäure und ist eine in feinen Nadeln krystallisierende Substanz, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei 200° ist sie flüchtig, geht aber dabei über in das Anhydrid der isomeren **Maleïnsäure** (ebenfalls $CO_2H.CH{:}CH.CO_2H$), welche bei 130° schmilzt, leicht löslich in Wasser ist und, längere Zeit auf 130° erhitzt, sich wieder in Fumarsäure zurückverwandelt. Beide Säuren gehen durch Reduktion in Bernsteinsäure über. Das **Maleïnsäureanhydrid**, $\begin{matrix} CH.CO \\ \| \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>\!O$, schmilzt bei 53° und siedet bei 202°.

Es ist bereits bei Besprechung der ungesättigten Fettsäuren kurz erwähnt worden (s. S. 74), dass in den meisten Fällen je zwei isomere ungesättigte Säuren bekannt sind,

welchen man die gleiche Struktur zuzuschreiben genötigt ist, z. B. Crotonsäure und Isocrotonsäure, beide $CH_3.CH{=}CH.CO_2H$, Angelikasäure und Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$, Oelsäure und Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Erucasäure und Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$. Diese Isomerie zu erklären, diene folgende Auseinandersetzung, welche zugleich die auffallende Thatsache, dass nur diejenigen organischen Verbindungen, in denen wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten ist, die Polarisationsebene zu drehen vermögen, uns begreiflich macht.

Unsere Formeln sollen die Aneinanderkettung der Kohlenstoffatome und die Verteilung der mit diesen verbundenen Atome und Radikale veranschaulichen. Bei unseren Formelbildern, welche stets die Anordnung der Atome in einer Ebene besitzen, ist deshalb nur ein Teil unserer Anschauungen über die Lagerung der Atome ausgedrückt; denn in Wirklichkeit sind doch die Atome eines Moleküls nicht in einer Ebene, sondern fast stets nach allen drei Dimensionen des Raumes verteilt.

In der einfachsten Kohlenstoffverbindung, in CH_4, ist die Verteilung der 4 H im Raume um das Kohlenstoffatom nach den vier Richtungen der Ecken eines regulären Tetraëders, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom sich befindet, zu denken, wie Fig. 1 zeigt. Die Entfernung der Ecken des Tetraëders von dem Mittelpunkt, d. h. der einzelnen Atome oder Radikale von dem mit diesem verbundenen Kohlenstoffatom, hängt von der Natur dieser Atome oder Radikale ab und ist jedenfalls für Chlor eine andere als für Wasserstoff etc. Ist nun ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verbunden, so entsteht ein unregelmässiges Tetraëder, dessen vier Ecken in einer entweder nach rechts oder nach links gewundenen Schraubenlinie liegen. Daher sind alle Verbindungen, welche ein mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verbundenes, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, wenn sie in flüssigem Zustande sich befinden, optisch aktiv.

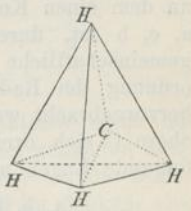


Fig. 1.

Sind in einem Molekül zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität miteinander vereinigt, so können wir uns ein derartiges Molekül vorstellen als aus zwei mit je einer Ecke mit-

einander verbundenen Tetraëdern bestehend, wie in Fig. 2 und 3 anschaulich gemacht ist. In diesen Figuren sind der Uebersichtlichkeit wegen die Buchstaben C in dem Mittelpunkte mit den Anziehungsrichtungen nach den Ecken fortgelassen worden, ebenso sind die Atome oder Radikale durch Buchstaben a, b, c angedeutet. In einem solchen System können die beiden Tetraëder um ihre gemeinsame Achse sich drehen, es kann deshalb das obere Tetraëder der Fig. 2 sehr leicht in die Lage der Fig. 3 übergehen.

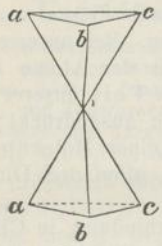


Fig. 2.

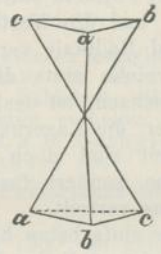


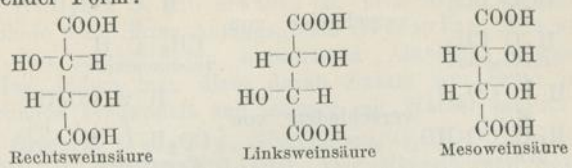
Fig. 3.

Wenn die drei Radikale a, b, c untereinander verschieden sind, so ist leicht einzusehen, dass, wenn in Fig. 2 und 3 an dem einen Kohlenstoff die Anordnung der drei Radikale a, c, b ist, durch Drehung der Kohlenstoffatome um ihre gemeinschaftliche Achse niemals eine Gleichheit in der Anordnung der Radikale in den beiden Hälften des Moleküls hervorgebracht werden kann, vielmehr werden, wenn wir das obere C sich drehend, das untere C fest uns denken, nur folgende Lagen möglich sein:

$$1)\ \frac{a,\ c,\ b}{a,\ b,\ c} \qquad 2)\ \frac{b,\ a,\ c}{a,\ b,\ c} \qquad 3)\ \frac{c,\ b,\ a}{a,\ b,\ c}.$$

Das ist aber nichts anderes als dass, wenn beide C asymmetrisch sind, die Radikale an dem einen in rechtsdrehender, an dem andern in linksdrehender Schraubenwindung angeordnet sich befinden; die eine Hälfte des Moleküls wird also optisch rechtsdrehend, die andere Hälfte bei Gleichheit der beiden Hälften ebenso stark linksdrehend fungieren, folglich die Substanz selbst optisch inaktiv sein. Die inaktive Weinsäure oder Mesoweinsäure scheint diese Konstitution zu besitzen.

Um dieser „sterischen Isomerie“ durch die Formel Ausdruck zu verleihen, schreibt man die Weinsäuren in folgender Form:



Rechtsweinsäure + Linksweinsäure giebt Traubensäure.

Sind in dem Molekül einer Substanz mehr als zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so steigt die Anzahl der möglichen „stereochemischen“ Isomeriefälle sehr rasch. Bei drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind acht Isomerien möglich, bei vier asymmetrischen sind 16 Isomeriefälle, bei n asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind 2^n Isomeriefälle möglich.

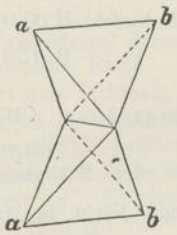


Fig. 4.

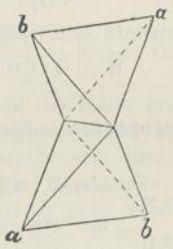


Fig. 5.

Wenn jedoch die beiden Kohlenstoffatome nicht mit einer, sondern mit zwei Affinitäten aneinander gebunden sind, dann sind, wie in den Fig. 4 und 5 angedeutet ist, die beiden Tetraëder mit einer Kante zusammenhängend zu denken, eine gemeinschaftliche Achse, um welche die beiden Tetraëder sich drehen können, ist also nicht mehr vorhanden, und es muss ein Molekül der Form Fig. 4 verschieden sein von einem Molekül der Form Fig. 5; denn in Fig. 4 sind je zwei gleiche Atome oder Radikale, in Fig. 5 je zwei ungleiche miteinander korrespondierend. Dieses Verhältnis lässt sich auch folgendermassen ausdrücken:

```
a_C_b                    a_C_b
  ||     ist verschieden von  ||   .
a_C_b                    b_C_a
```

Setzen wir für die Buchstaben a und b Atome oder Radikale, so erhalten wir folgende Isomere:

$$\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{array} \quad \text{verschieden von} \quad \begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ CH_3-C-H \end{array}$$

Crotonsäure — Isocrotonsäure.

$$\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array} \quad \text{verschieden von} \quad \begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{array}$$

Maleïnsäure — Fumarsäure.

Aus diesen Formeln ist auch leicht zu erkennen, dass die Fumarsäure kein Anhydrid zu bilden imstande ist, wohl aber die Maleïnsäure, und dass beim Erhitzen die Fumarsäure sich in Maleïnsäureanhydrid verwandelt:

Fumarsäure, $\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{array}$, bildet kein Anhydrid,

Maleïnsäure, $\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array}$, bildet das Anhydrid $\begin{array}{c} H-C-CO \\ \| \\ H-C-CO \end{array}\!\!>\!O.$

Mesaconsäure oder Methylfumarsäure, $\begin{array}{c} CH_3.C.CO_2H, \\ \| \\ CO_2H.C.H \end{array}$ bei 202° schmelzend, **Citraconsäure** oder Methylmaleïnsäure, $\begin{array}{c} CH_3.C.CO_2H, \\ \| \\ H.C.CO_2H \end{array}$ bei 80° schmelzend und leicht in das bei 7° schmelzende, bei 214° siedende Anhydrid, $C_5H_4O_3$, übergehend und **Itaconsäure** oder Methylenbernsteinsäure, $\begin{array}{c} CH_2{=}C.CO_2H, \\ | \\ CH_2.CO_2H, \end{array}$ bei 161° schmelzend, leicht in das bei 68° schmelzende Anhydrid, $C_5H_4O_3$, übergehend, entstehen durch Destillation der Citronensäure. Diesen drei Säuren isomer ist die Glutaconsäure, $CO_2H.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$, alle $C_5H_6O_4$ zusammengesetzt.

Acetylendicarbonsäure, $C_4H_2O_4 = CO_2H.C{\equiv}C.CO_2H$, aus Dibrombernsteinsäure mittels alkoholischer Kalilauge dargestellt, krystallisiert mit $2H_2O$ in verwitternden Krystallen. Sie schmilzt bei 175°.

Aus der Propargylsäure ist durch Oxydation der Kupferverbindung mittels Ferricyankalium dargestellt worden die Diacetylendicarbonsäure, $C_6H_2O_4 + H_2O = CO_2H.C{\equiv}C.C{\equiv}C.CO_2H$, und aus dieser die Tetracetylendicarbonsäure, $C_{10}H_2O_4 = CO_2H.C{\equiv}C.C{\equiv}C.C{\equiv}C.C{\equiv}C.CO_2H$, welche beide explosiv sind und auch am Licht sich zersetzen.

Dreiwertige Alkohole und deren Oxydationsprodukte.

Wie oben S. 120 erwähnt ist, heissen die dreiwertigen Alkohole nach ihrem Anfangsgliede Glycerine. Sie können aus den ungesättigten einwertigen Alkoholen dargestellt werden, indem man diese durch Zusatz von Brom in die Dibromide verwandelt und letztere mit Wasser erhitzt.

Glycerin, Oelsüss, *Glycerinum*, $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. Das Glycerin (von Scheele 1779 entdeckt) kommt in fast allen pflanzlichen und tierischen Fetten vor, welche, wie mehrfach erwähnt, die Ester des Glycerins mit einbasischen Säuren sind, in denen alle drei Hydroxylwasserstoffe des Glycerins durch Säurereste vertreten sind. In geringer Menge entsteht Glycerin bei der alkoholischen Gärung des Zuckers (ca. 3 Proz. des vergorenen Zuckers).

Man stellt es fabrikmässig dar, indem man Fette mit überhitztem Wasserdampf zersetzt, und reinigt es durch Destillation im luftverdünnten Raum.

Es ist eine farblose, syrupdicke, in der Kälte erstarrende und dann bei 22° schmelzende Flüssigkeit von 1,265 specifischem Gewicht, besitzt süssen Geschmack und ist mit Wasser und Alkohol mischbar. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Es destilliert, wenn es ganz rein ist, fast ohne Zersetzung bei 290°, wenn es dagegen nicht vollständig rein ist, zersetzt es sich bei ca. 275° in Aroleïn, C_3H_4O, und Wasser. Mit überhitzten Wasserdämpfen ist es leicht destillierbar.

Digeriert man Glycerin mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man Isopropyljodid, $CH_3.CHJ.CH_3$.

Vermischt man Glycerin mit zweifach Jodphosphor, PJ_2, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung Allyljodid, C_3H_5J, Propylen, C_3H_6, und Jod: $C_3H_5(OH)_3 + PJ_2 = C_3H_5J + PH_3O_3 + J$.

Ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure liefert bei 110° Ameisensäure. Hierbei bildet sich zuerst der primäre Oxalsäureester des Glycerins, welcher durch Erhitzen auf 110° unter Kohlensäureentwicklung in den Ameisensäureester umgewandelt wird:

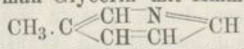
$$C_3H_5(OH)_2.OCO.CO_2H = C_3H_5(OH)_2.OCOH + CO_2.$$

Der so entstandene Ameisensäureester zerfällt seinerseits beim Kochen mit Wasser in Glycerin und Ameisensäure:

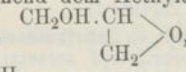
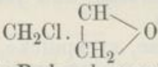
$$C_3H_5(OH)_2.O.CHO + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + CH_2O_2.$$

Erhitzt man aber den bei 110° entstandenen Ameisensäureester des Glycerins ohne Zusatz von Wasser auf 180°, so findet abermals eine Entwicklung von Kohlensäure statt, zugleich spaltet sich Wasser ab, und es entsteht Allylalkohol, C_3H_5OH:

$$C_3H_5(OH)_2 . OCHO = CO_2 + H_2O + C_3H_5(OH).$$

Destilliert man Glycerin mit Ammoniumphosphat, so erhält man β-Picolin,  $CH_3.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH-N=}{\diagdown CH=CH-}CH$ (s. später).

Bei vorsichtiger Oxydation mit Brom oder Salpetersäure verwandelt sich das Glycerin in ein Gemisch von Glycerinaldehyd, $CH_2OH.CHOH.CHO$, und Dioxyaceton, $CH_2OH.CO.CH_2OH$, Glycerose genannt, welche beiden auf Zusatz verdünnter Alkalien miteinander zu einem Zucker, $C_6H_{12}O_6$, (Acrose) sich vereinigen.

Als Alkohol bildet das Glycerin ätherartige Verbindungen: 1) mit einwertigen Alkoholen gemischte Aether, z. B. Aethylin, $C_3H_5(OH)_2.OC_2H_5$. Diäthylin, $C_3H_5.OH.(OC_2H_5)_2$, und Triäthylin, $C_3H_5(OC_2H_5)_3$; 2) durch Wasserabspaltung, entweder aus einem Mol., entsprechend dem Aethylenoxyd, die **Glycidverbindungen**, (z. B. **Glycid**,  $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2OH.CH}{\quad\;\; | \;\; CH_2} > O$, bei 162° siedend, **Epichlorhydrin**,  $CH_2Cl.\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{|\;CH_2} > O$ (bei 117° siedend), oder aus mehreren Molekülen, die Polyglycerine, z. B. Diglycerin, $C_3H_5(OH)_2.O.C_3H_5(OH)_2$ u. s. w. dicke, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, und Glycerinäther, $C_3H_5.O_3.C_3H_5$, welcher neben Allylalkohol aus Glycerin entsteht und bei 170° siedet.

Als dreiwertiger Alkohol bildet das Glycerin ferner sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Säuren drei Reihen von Estern, unter denen die Neutralester die wichtigsten sind.

Durch Salzsäure wird Glycerin je nach der Dauer der Einwirkung in „Chlorhydrine“ übergeführt: Monochlorhydrin, $C_3H_5(OH)_2Cl$, Dichlorhydrin, $C_3H_5(OH)Cl_2$, Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, indem die drei OH nacheinander durch Chlor ersetzt werden.

Monochlorhydrin, $C_3H_7ClO_2$, entsteht durch Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem Glycerin und siedet bei 220°; Dichlorhydrin, $C_3H_6Cl_2O$, entsteht in zwei Isomeren: $CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl$ (Siedep, 172°) und $CH_2Cl.CHCl.CH_2OH$ (Siedep. 182°) bei längerem Erhitzen mit Salzsäure. Durch Einwirkung von Kalilauge spalten sie HCl ab und liefern Epichlorhydrin, C_3H_5ClO. Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin, siedet bei 158° und riecht dem Chloroform ähnlich.

Den Chlorhydrinen entsprechen Bromhydrine, Chlorbromhydrine etc.

Tropft man Glycerin in ein abgekühltes Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht der Glycerinsalpetersäureester, $C_3H_5(ONO_2)_3$, fälschlich als **Nitroglycerin** bezeichnet, ein blassgelbes, leicht heftig explodierendes Oel, welches als Sprengmittel benutzt wird. Bei niederer Temperatur erstarrt es und schmilzt dann bei 11°. Sein Dampf erregt Schwindel. Mit Infusorienerde (Kieselgur) vermischt, führt es den Namen Dynamit. Mit Schiessbaumwolle bildet es eine bei etwas höherer Temperatur gallertartige Masse. Mischungen von Nitroglycerin mit Schiessbaumwolle werden als Sprengmittel (Sprenggelatine) und als Schiessmittel (rauchschwaches Pulver) benutzt.

Mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt, bildet das Glycerin die Glycerinschwefelsäure, $C_3H_5(OH)_2HSO_4$, mit Phosphorsäureanhydrid die **Glycerinphosphorsäure**, $C_3H_5(OH)_2H_2PO_4$, welche auch durch Zersetzung des im Gehirn und Eidotter vorkommenden Lecithins (s. Eiweisskörper) entsteht.

Noch wichtiger sind die Ester des Glycerins mit den Fettsäuren.

Durch Erhitzen mit Essigsäure erhält man die Essigester des Glycerins, **Acetine** genannt, und zwar bei 100° das Monacetin, $C_3H_5(OH)_2.OC_2H_3O$, bei 200° das Diacetin, $C_3H_5OH(OC_2H_3O)_2$, und bei 250° das Triacetin, $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$, alle drei dickliche Flüssigkeiten; die Neutralester des Glycerins mit den Fettsäuren sind die **Fette**.

Fette.

Die in der Natur vorkommenden Fette sind meist Gemenge von Glyceriden der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, der Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, und der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$.

$$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3 = C_{51}H_{98}O_6 \text{ Palmitin,}$$
$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 = C_{57}H_{110}O_6 \text{ Stearin,}$$
$$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 = C_{57}H_{104}O_6 \text{ Oleïn.}$$

Sie sind im Tier- und Pflanzenreich sehr verbreitet. Bei den Tieren 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 etwas gefärbt und besitzen dann Geruch und Geschmack.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Fette entweder flüssig oder fest, was durch das verschiedene Verhältnis zwischen Oleïn

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 bei 71°, das Palmitin, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$, bei 61°, das Oleïn, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, dagegen ist bei 0° noch flüssig. Wenn demnach bei einem Fett das Oleïn 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 Oleïn und je mehr Stearin es enthält. Die festen Fette heissen je nach ihrer Konsistenz Talg, Butter, Schmalz, die flüssigen Fette heissen fette Oele. Alle Fette sind unter 100° 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 Acroleïn. Sie sind leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben.

Durch Alkalien und alkalische Erden werden die Fette verseift, d. h. zerlegt in Glycerin und Fettsäure, welche mit dem Alkali (oder der alkalischen Erde) sich zum Salz vereinigt. Die fettsauren Salze der Alkalien heissen Seifen. In derselben Weise werden die Fette auch durch Bleioxyd zerlegt: die hierbei entstehenden Bleisalze der Fettsäuren werden wegen ihrer in der Wärme klebrigen Beschaffenheit als Bleipflaster benutzt.

Die Kaliumsalze der Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur weicher als die Natriumsalze. Die Schmierseifen sind stets Kaliseifen, die harten Seifen fast immer Natronseifen. Jedoch sind die Kaliumsalze der Stearinsäure (und Palmitinsäure) ebenfalls fest. Die Kali- und Natronseifen sind in reinem Wasser löslich und bilden eine stark schäumende Flüssigkeit. Durch Auflösen verschiedener Salze, wie Kochsalz, Natriumsulfat, Chlorkalium, in Seifenlösung werden die Seifen ausgeschieden. Darauf beruht das Aussalzen der Seifen. Auch in Alkohol sind die Alkaliseifen (zu einer nicht schäumenden Flüssigkeit) löslich. Alle anderen Salze der Fettsäuren sind in Wasser unlöslich. Setzt man daher eine Seifenlösung zu gewöhnlichem Wasser, welches stets Kalksalze (Calciumsulfat und Calciumbicarbonat) gelöst enthält, so entsteht ein flockiger Niederschlag von Kalkseife, und die Flüssigkeit erlangt erst die Fähigkeit, beim Umschütteln zu schäumen, wenn alle Kalksalze vollständig ausgefällt sind. Darauf beruht die Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers.

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), indem sie aus der Luft Sauerstoff aufnehmen. Die trocknenden Oele enthalten ausser den gewöhnlichen

Glyceriden als Hauptbestandteil die Glycerinester ungesättigter Säuren (namentlich der Leinölsäure, $C_{18}H_{32}O_2$).

Andere dagegen halten sich in chemisch reinem Zustande unverändert, da sie jedoch meist fremde Beimengungen, namentlich Eiweisskörper, Schleim etc. enthalten, so geraten sie nach einiger Zeit in eine Art Gärung, die fetten Säuren werden in Freiheit gesetzt und erteilen dem Fett ihren Geruch und Geschmack. Die Fette werden ranzig. Bei den trocknenden Oelen verhindern diese Beimengungen das Eintrocknen. Durch konzentrierte 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 Proz. konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, die Schwefelsäure sinkt mit den verkohlten Eiweissstoffen zu Boden und kann entfernt werden. Man nennt dies das Raffinieren. Das Brennöl wird auf diese Weise raffiniert, weil seine Verunreinigungen sonst im Docht verkohlen und denselben verstopfen.

Unter den tierischen Fetten heben wir hervor: Menschenfett, Rindertalg, Hammeltalg und Schweinefett, welche aus Gemengen von Palmitin, Stearin und Olein bestehen, ferner Butter, welche neben diesen Glyceriden die Glycerinester 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 neben anderen flüssigen Fettsäureglyceriden das Oleïn vorzuwalten, sie sind daher meist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Wir heben hervor:

Olivenöl oder Baumöl, welches in den fleischigen Teilen der Oliven enthalten ist und durch Auspressen derselben gewonnen wird. Es wird einige Grade unter 0° fest.

Cocosnussöl, aus den Cocosnusskernen zu erhalten, schmilzt bei 20°; Palmöl, aus *Cocos bulyracea* gewonnen, schmilzt bei 27°.

Mandelöl erstarrt bei —27°; Baumwollsamenöl, gelb, im Geschmack dem Olivenöl ähnlich.

Diese Oele trocknen nicht ein. Zu den trocknenden Oelen gehören: Crotonöl, aus den Samen von *Croton tiglium*. Ricinusöl, aus den Samen von *Ricinus communis*, dickes farbloses Oel, welches als Hauptbestandteil das Glycerid der Ricinölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, enthält. Leinöl, aus den Leinsamen gewonnen, hellgelbes, eigentümlich riechendes und schmeckendes Oel, trocknet rasch aus und findet daher bei der Firnisbereitung Anwendung. Hanföl, aus den Hanfsamen wird ebenfalls zu Firnis verwendet. Mohnöl, aus den Mohnsamen, hellgelbes, dünnflüssiges Oel, hauptsächlich zu Speisen, doch auch zu Firnissen verwendet.

Da fast sämtliche Fette in mehr oder minder grosser Menge Glyceride der Oelsäure oder der mit dieser homologen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ enthalten, da ferner die trocknenden Oele Glyceride noch wasserstoffärmerer Säuren sind, alle ungesättigten Verbindungen aber in gesättigte leicht überführbar sind, so hat man auch die in einem Fett vorkommenden Mengen von Oleïn etc. benutzt, um die Reinheit des betreffenden Fetts festzustellen. Die

Oelsäure und die ihr homologen Säuren vermögen nämlich zwei Atome Jod aufzunehmen, um in Dijodstearinsäure überzugehen, die Leinölsäure vier Atome Jod, um in $C_{18}H_{32}J_4O_2$ sich zu verwandeln. Man bestimmt deshalb bei einem Fett die Menge Jod, die dasselbe zu binden vermag (die Jodzahl).

Den Fetten nahe verwandt sind die **Wachsarten.** Auch diese sind Ester hochzusammengesetzter Fettsäuren, aber nicht mit Glycerin, sondern mit einwertigen Alkoholen, welche meist derselben Kohlenstoffreihe angehören wie die Säuren, mit denen sie verestert sind. So ist **Walrath,** *Cetaceum*, $C_{32}H_{64}O_2$, in den Schädelhöhlen der Wale, namentlich des *Physeter macrocephalus* vorkommend und bei 49° schmelzend, Palmitinsäure-Cetylester, $C_{16}H_{31}O_2 . C_{16}H_{33}$; das **Bienenwachs,** ein Gemenge von Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, mit Palmitinsäure-Myricylester, $C_{16}H_{31}O_2 . C_{30}H_{61}$, das chinesische Wachs hauptsächlich Cerotinsäure-Cerylester, $C_{26}H_{51}O_2 . C_{26}H_{53}$.

Den Fetten äusserlich sehr ähnlich ist das Cholesterin, $C_{26}H_{44}O + H_2O$. Es kommt in der Galle vor, ist der Hauptbestandteil der meisten Gallensteine, kommt ausserdem im Gehirn, im Eigelb, im Auge, im Wollfett vor und bildet bei 145° schmelzende Tafeln. Es ist ein Alkohol, welcher mit Säuren Ester bildet. Das Wollfett besteht zum grösseren Teil aus Estern des Cholesterins mit Fettsäuren. Neben dem Cholesterin kommt im Wollfett das Isocholesterin, $C_{26}H_{44}O$, vor, welches bei 137° schmelzende Flocken bildet. In vielen Pflanzensamen kommt das sog. Phytosterin, $C_{26}H_{44}O + H_2O$ vor, welches dem Cholesterin sehr ähnlich ist und bei 132° schmilzt.

Aus dem Wollfett, in welchem neben Cholesterin- und Isocholesterinestern noch freie Fettsäuren etc. vorkommen, wird durch Beseitigung der letzteren ein Gemisch neutraler fettähnlicher Stoffe hergestellt, welches die charakteristische Eigenschaft besitzt, mit Wasser angerührt eine salbenähnliche Masse zu liefern und in dieser Form als Lanolin zu arzneilichen Zwecken verwendet wird.

Glycerinsäure, Dioxypropionsäure, $C_3H_6O_4$ oder $CH_2OH.CHOH.CO_2H$, durch Oxydation des Glycerins zu erhalten, ist ein Sirup, optisch inaktiv, aber, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, durch Gärenlassen ihres Ammoniumsalzes in aktive Glycerinsäure überführbar. Beim Erhitzen zersetzt sie sich.

Butylglycerin, $C_4H_7(OH)_3$, durch Oxydation des Crotonalkohols mit Kaliumpermanganat zu erhalten, ist ein Sirup.

Die davon sich ableitende Butylglycerinsäure oder Dioxybuttersäure, $CH_3.CHOH.CHOH.CO_2H$, schmilzt bei 75°. Ausserdem sind noch zwei isomere Dioxybuttersäuren, $CH_2OH.CHOH.CH_2.CO_2H$ (Oel), und $CH_2OH.C(CH_3)OH.CO_2H$ (Schmelzpunkt 100°), bekannt.

Die höheren Glycerine und Dioxysäuren können übergangen werden.

Vierwertige Alkohole (und deren Oxydationsprodukte).

Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = CH_2OH.CHOH.CHOH.CH_2OH$, kommt in der Natur in freiem Zustande und als Erythrin (Orsellinsäure-Erythritester) in vielen Flechten und Algen vor, bildet grosse, wasserhelle, süss schmeckende, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei 120° schmelzen. Durch Salpetersäure wird er in den Salpetersäureester, $C_4H_6(ONO_2)_4$, Nitroerythrit, einen dem Nitroglycerin analogen, heftig explodierenden Körper, verwandelt.

Durch Jodwasserstoffsäure wird Erythrit in sekundäres Butyljodid übergeführt (wie Glycerin in Isopropyljodid).

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er zunächst Erythrose, $C_4H_8O_4$, ein Gemenge von Erythritaldehyd, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHO$, und Erythritketon, $CH_2OH.CHOH.CO.CH_2OH$, dann Erythritsäure oder Trioxybuttersäure $C_4H_8O_5 = CH_2OH.CHOH.CHOH.COOH$ (zerfliessliche Krystallmasse).

Von einem bisher unbekannten vierwertigen Alkohol leitet sich die Citronensäure, $CO_2H.CH_2.C(OH).CH_2.CO_2H$, her.
$$\begin{array}{c} | \\ CO_2H \end{array}$$

Citronensäure, *Acidum citricum*, $C_6H_8O_7 + H_2O$. Sie kommt in den Citronen und anderen sauren Früchten vor und entsteht auch aus Zucker durch Gärung mittels besonderer Pilze. Sie wird entweder aus dem Citronensaft dargestellt oder durch Gärung aus Zucker, und krystallisiert in grossen wasserhellen Säulen mit $1\,H_2O$, schmilzt wasserhaltig bei 100°, wasserfrei bei 153°, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol und ist an feuchter Luft zerfliesslich. In wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sie sich unter Schimmelbildung.

Sie kann aus dem symmetrischen Dichloraceton, $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$, dargestellt werden, indem dieses durch Blausäure und Salzsäure in die Dichloracetonsäure, $CH_2Cl.C(OH).CH_2Cl$,
$$\begin{array}{c} | \\ CO_2H \end{array}$$
letztere mittels Cyankalium in die Dicyanacetonsäure,

$CN.CH_2.\underset{\dot{C}O_2H}{C(OH)}.CH_2.CN$, übergeführt wird, welche bei der Zersetzung mit Salzsäure in Citronensäure, $CO_2H.CH_2.\underset{\dot{C}O_2H}{C(OH)}.CH_2.CO_2H$, übergeht.

Als dreibasische Säure bildet sie drei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der andern Metalle (namentlich die neutralen Salze) schwer löslich sind. Hervorzuheben sind: Calciumsalz, $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$, ein weisses krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem ganz unlöslich, daher beim Kochen der kalt gesättigten Lösung sich ausscheidend; Magnesiumsalz, $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14\,H_2O$, in Wasser langsam, aber reichlich lösliche krystallinische Masse; Eisenoxydsalz, $Fe_2(C_6H_5O_7)_2$, braunrote, in Wasser leicht lösliche Masse.

Beim Erhitzen über 150° zersetzt sich die Citronensäure unter Wasserabspaltung zu Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, die weiter erhitzt unter Kohlensäureentwicklung in die beiden isomeren Säuren, Citraconsäure und Itaconsäure, $C_5H_6O_4$, übergeht.

Wird Citronensäure vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so zerfällt sie in Kohlenoxyd, Wasser und Acetondicarbonsäure, $CO_2H.CH_2.CO.CH_2.CO_2H = C_5H_6O_5$, welche unter Zersetzung bei 135° schmilzt und deren Aethylester, $C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$, ebenso wie Acetessigester als Ausgangsmaterial für die verschiedenartigsten Synthesen benutzt werden kann.

Aconitsäure, $\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ | \\ C.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{array}$ kommt in verschiedenen Pflanzen, z. B. *Aconitum Napellus*, Zuckerrohr, Runkelrübe, vor, ist leicht in Wasser löslich und schmilzt bei 191°. Ihr Calciumsalz ist schwer löslich.

Fünfwertige Alkohole und deren Oxydationsprodukte.

Die fünfwertigen Alkohole, Pentite, $C_5H_{12}O_5$, beanspruchen unser Interesse in höherem Masse, weil sie bereits in naher Beziehung zu der als Kohlenhydrate bezeichneten Körperklasse stehen, insofern ihre Aldehyde, $C_5H_{10}O_5$, in der Natur vorkommende und den Kohlenhydraten zugezählte Verbindungen sind. Da die normalen fünfwertigen Alkohole, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH$, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen (das zweite und das vierte), so müssen vier verschiedene Isomere möglich sein, zwei optisch aktive und zwei inaktive. Die von diesen Alkoholen sich herleitenden Aldehyde (**Pentosen** genannt) enthalten drei asymmetrische Kohlenstoffatome und sind deshalb in acht isomeren Formen möglich. Die Alkohole können durch Reduktion ihrer Aldehyde,

der „Pentosen“, erhalten werden und gehen durch Oxydation wieder zunächst in die letzteren über, bei weiterer Oxydation liefern sie alsdann Tetraoxyvaleriansäuren, $C_5H_{10}O_6 = CH_2OH.(CHOH)_3.COOH$, schliesslich Trioxyglutarsäuren, $C_5H_8O_7 = CO_2H.(CHOH)_3.CO_2H$.

Arabit, $C_5H_{12}O_5 = CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$, durch Reduktion seines Aldehyds, der Arabinose, mittels Natriumamalgam dargestellt, ist eine leicht lösliche, bei 102° schmelzende Krystallmasse. Sein Aldehyd, die

Arabinose (Gummizucker), $C_5H_{10}O_5$, entsteht beim Kochen von Kirschgummi oder der linksdrehenden Sorten von *Gummi arabicum* mit verdünnten Säuren und bildet grosse, bei 160° schmelzende Prismen. Sie ist rechtsdrehend, reduziert alkalische Kupferoxydlösung und gleicht in allen ihren Eigenschaften den als „Zucker“ bezeichneten Verbindungen, kann aber nicht in Gärung versetzt werden. Bei vorsichtiger Oxydation geht sie in Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$, bezw. deren Lakton, $C_5H_8O_5$, über, welches beim Erhitzen mit Chinolin in Ribonsäure übergeführt werden kann. Durch weitere Oxydation wird die Arabinose in eine bei 127° schmelzende linksdrehende Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, verwandelt.

Xylit, $C_5H_{12}O_5$, ist durch Reduktion der Xylose als Sirup erhalten worden. Der Aldehyd desselben, die

Xylose, $C_5H_{10}O_5 = CH_2OH.(CHOH)_3.CHO$, wird durch Kochen des sog. Holzgummis (eine durch Ausziehen von Holz mit verdünnter Natronlauge zu gewinnende Substanz) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und bildet bei 144° schmelzende rechtsdrehende Nadeln. Mit Blausäure vereinigt sie sich zu einem Cyanhydrin, aus welchem die l. Gulonsäure erhalten wird. Durch Oxydation wird sie in eine bei 145° schmelzende Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, übergeführt.

Adonit, $C_5H_{12}O_5$, kommt in der Natur (in *Adonis vernalis*) vor und bildet bei 102° schmelzende Krystalle. Sein Aldehyd, die

Ribose, $C_5H_{10}O_5$, entsteht auch durch Reduktion aus dem Ribonsäurelacton und ist bisher nur als Sirup erhalten worden. Bei vorsichtiger Oxydation geht sie in Ribonsäure, $C_5H_{10}O_6$, bezw. deren Lakton, $C_5H_8O_5$, bei weiterer Oxydation in eine bei 152° schmelzende Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, über, deren Lakton $C_5H_6O_6$, bei 170° schmilzt.

Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$ (Schmelzpunkt 121°), entsteht durch Reduktion der

Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$, Isodulcit, welche in verschiedenen Glycosiden (Quercitrin, Hesperidin) vorkommt und bei 93° schmilzt.

Sechswertige Alkohole (und deren Oxydationsprodukte).

Die sechswertigen Alkohole gehören zu den wichtigsten organischen Verbindungen, weil sie nicht nur selbst vielfach in der Natur vorkommen, sondern auch, weil sie in nächster Beziehung zu den Zuckern und Kohlenhydraten im engeren Sinne gehören. Da die vom normalen Kohlenwasserstoff C_6H_{14} sich ableitenden sechswertigen Alkohole $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$ vier asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, so sind, abgesehen von den racemischen Verbindungen, zehn Isomere möglich, weil infolge der Gleichheit des ersten mit dem sechsten Gliede (CH_2OH) von den 16 sonst denkbaren Isomeren sechs untereinander identisch sind. Dagegen sind die von diesen zehn isomeren Alkoholen sich ableitenden Aldehyde z. B. in allen 16 Formen möglich. In der Natur kommen drei von den zehn Isomeren vor: Mannit, Sorbit, Dulcit, künstlich dargestellt sind Links-Mannit, Inaktiver (racemischer) Mannit und Links-Sorbit.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$, findet sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet, besonders in der Manna (dem eingetrockneten Saft der Mannaësche), bildet sich bei der schleimigen Gärung des Rohrzuckers und bei der Reduktion des Fruchtzuckers, krystallisiert 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. Mit Jodwasserstoffsäure digeriert, liefert er ein sekundäres Hexyljodid:

$$C_6H_{14}O_6 + 11\,HJ = C_6H_{13}J + 6\,H_2O + 5\,J_2;$$

mit Salpetersäure liefert er einen Salpetersäure-Ester, Nitromannit, $C_6H_8(ONO_2)_6$, welcher in Nadeln krystallisiert, bei 108° schmilzt und bei 120° explodiert. Durch Oxydation geht er zunächst in Mannose, $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH.(CHOH)_4.CHO$, dann in Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7 = CH_2OH.(CHOH)_4.CO_2H$, und in Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8 = CO_2H.(CHOH)_4.CO_2H$, über.

Der Mannit ist rechtsdrehend. Ausser diesem Mannit hat man durch Reduktion der aus Arabinose durch Vereinigung mit Blausäure und Zersetzung des Cyanhydrins erhaltenen Arabinosecarbonsäure, $C_6H_{12}O_7(C_5H_{10}O_5 + HCN + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_7 + NH_3)$, einen linksdrehenden Mannit (Schmelzpunkt 164°) und ferner aus Acrose (s. später) einen inaktiven Mannit (Schmelzpunkt 168°) dargestellt. Man unterscheidet deshalb die drei Isomeren als d. Mannit (*dextro-*), l. Mannit (*laevo-*), i. Mannit (*inaktiv-*).

Sorbit, $C_6H_{14}O_6 + H_2O$, kommt in den Vogelbeeren vor, entsteht bei der Reduktion des Traubenzuckers und neben Mannit bei der Reduktion des Fruchtzuckers. Er schmilzt bei 110°.

Dulcit, Melampyrit, $C_6H_{14}O_6$, in der Dulcitmanna vorkommend, entsteht bei der Reduktion des Milchzuckers und bildet schwer lösliche, bei 188° schmelzende Prismen. Bei der Oxydation geht er in Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, dann in Traubensäure über.

Die von den sechswertigen Alkoholen sich herleitenden Aldehyde und Ketone sind die **Zucker** oder **Saccharide**. Sie bilden mit ihren Kondensationsprodukten zusammen die **Kohlenhydrate**.

Kohlenhydrate.

CHOH.CO allgemeinst Lit, vielleicht in jedem Zucker finden

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Klasse von in der Natur vorkommenden hauptsächlich der Hexanreihe, in einigen Gliedern auch der Pentanreihe angehörenden Stoffen, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis enthalten, wie diese Elemente Wasser bilden. Sie sind im Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet und machen den wichtigsten Bestandteil des Pflanzenleibes aus. Sie bilden eine Gruppe nahe verwandter Körper, sind entweder gärungsfähig oder können meist leicht in gärungsfähige Stoffe übergeführt werden.

Die Gruppe der der Hexanreihe angehörenden Kohlenhydrate zerfällt in vier Unterabteilungen: die erste, Monosaccharide, hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, die zweite, Disaccharide, kann als Anhydride der ersten betrachtet werden und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O$), die dritte, Trisaccharide, besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16}$ (also $3\,C_6H_{12}O_6 - 2\,H_2O$), die vierte endlich, Polysaccharide, die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ besitzen: Traubenzucker (Glucose), Fruchtzucker, (Fructose), Galactose, Mannose, ~~Gulose~~;

die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ besitzen: Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, ~~Trehalose~~;

die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16}$: Raffinose, Melezitose;

die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$: Dextrin, Glycogen, Stärkemehl, Cellulose, Inulin, Tunicin, Pflanzenschleim und viele Gummiarten.

Die Kohlenhydrate der drei letzteren Klassen, also der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, $C_{18}H_{32}O_{16}$ und $C_6H_{10}O_5$ können durch verdünnte Säuren oder durch verdünnte Alkalien oder auch durch manche Fermente in Verbindungen der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ übergeführt werden. Da dieser Uebergang stets unter Aufnahme der Elemente des Wassers erfolgt, hat man ihn als Hydrolyse bezeichnet.

Zu den Kohlenhydraten in naher Beziehung steht eine grosse Klasse von Körpern, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet und 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 Bestandteil.

Der mit dem Zucker verbundene Stoff gehört fast immer einer Reihe von Körpern an, die wir bis jetzt der Betrachtung noch nicht unterzogen haben, weil sie durch die eigentümliche 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.

Monosen

Den Monosacchariden ähnlich verhalten sich die Aldehyde und Ketone aller mehrwertigen Alkohole, sodass man dieselben unter den Namen Aldosen (Aldehyde) und Ketosen (Ketone) zusammengefasst und nach dem Sauerstoffgehalte bezeichnet hat als:

Biose: $CH_2OH.CHO$, Glycolaldehyd (S. 124);

Triosen: $CH_2OH.CHOH.CHO$, Glycerinaldehyd (S. 158), $CH_2OH.CO.CH_2OH$, Dioxyaceton;

Tetrosen, Erythrose: $\begin{cases} CH_2OH.(CHOH)_2.CHO \text{ (S. 163)} \\ CH_2OH.CHOH.CO.CH_2OH; \end{cases}$

Pentosen: $CH_2OH.(CHOH)_3.CHO$: Arabinose, Xylose, Ribose;

Hexosen: 1) $CH_2OH.(CHOH)_4.CHO$, Glucose, Gulose, Mannose, Galaktose, Talose; 2) $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, Fructose, Sorbose;

Heptosen: $CH_2OH.(CHOH)_5.CHO$: Mannoheptose, Glucoheptose, Galaheptose;

Octosen: $C_8H_{16}O_8$; Nonosen, $C_9H_{18}O_9$ etc.

Monosaccharide.

Die Monosaccharide, $C_6H_{12}O_6$, sind sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche, süss schmeckende Verbindungen, welche als Alkohole leicht mit Säuren zu Estern sich vereinigen (z. B. mit dem Essigsäurerest zu Acetylverbindungen, mit Salpetersäure zu sog. Nitroverbindungen), aber auch mit Basen zu sog. Saccharaten (Kalksaccharat etc.); als Aldehyde bezw. Ketone besitzen sie die charakteristische Eigenschaft, alkalische Kupferoxydlösung und ammoniakalische Silbersalzlösung zu reduzieren, andererseits aber durch Reduktion in die Alkohole $C_6H_{14}O_6$ übergeführt zu werden. (Traubenzucker und Gulose werden zu Sorbit, Fruchtzucker und Mannose zu Mannit, Galactose zu Dulcit reduziert.) Durch Oxydation werden Traubenzucker, Mannose, Gulose und Galactose zunächst in einbasische Säuren der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7$, d. h. Pentoxycapronsäuren, bei weiterer Oxydation in zweibasische Säuren der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_8$, d. h. Tetroxyadipinsäuren (Zuckersäure, Schleimsäure) übergeführt, während Fruchtzucker bei der Oxydation keine Säure mit sechs Kohlenstoffatomen liefert, sondern in Traubensäure und Oxalsäure zerfällt. Deshalb sind Traubenzucker, Gulose und Galactose als Aldehyde, Fruchtzucker als Keton zu betrachten, und zwar besitzen die drei ersten Verbindungen die gleiche Konstitution

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO,$$

der Fruchtzucker die Konstitution

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2OH.$$

Da bei den Verbindungen, welche eine Aldehydgruppe enthalten, vier asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, so können, wie oben erwähnt, der Theorie nach 16 Isomere existieren, von denen je zwei gleiche chemische Eigenschaften und gleiches, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen. Thatsächlich kennt man einen rechts- und einen linksdrehenden Traubenzucker, rechts- und linksdrehende Mannose, Gulose.

Verbindungen von der Konstitution des Fruchtzuckers, dessen Molekül drei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, sind acht möglich, von denen nur wenige bekannt sind. Die meisten dieser Verbindungen sind künstlich dargestellt worden. In der Natur kommen vor: rechtsdrehender Traubenzucker, rechtsdrehende Galactose und linksdrehender Fruchtzucker.

Als Aldehyde und Ketone besitzen die Zuckerarten die Fähigkeit Blausäure zu addieren und so die Nitrile der Säuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe zu bilden. Diese Nitrile

können leicht in die Säuren übergeführt werden. Aus dem Traubenzucker z. B. ist so die Dextrosecarbonsäure, $C_7H_{14}O_8$, dargestellt worden:

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CHO + HCN = CH_2OH.(CHOH)_4.CHOH.CN$$
$$CH_2OH.(CHOH)_4.CHOH.CN + 2\,H_2O$$
$$= CH_2OH.(CHOH)_4.CHOH.CO_2H + NH_3.$$

Die Dextrosecarbonsäure geht jedoch sehr leicht unter Abspaltung von Wasser in ihr Lakton über:

$$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COOH = H_2O$$
$$+ CH_2OH.CHOH.CHOH.\underbrace{CH.CHOH.CHOH.CO}_{O} = C_7H_{12}O_7,$$

welches seinerseits durch Natriumamalgam leicht zum Aldehyd reduziert wird: $CH_2OH.CHOH.CHOH.\underbrace{CH.CHOH.CHOH.CO}_{O} + H_2$

$$= CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO,$$

d. h. man erhält eine Verbindung $C_7H_{14}O_7$, welche ebenso als Kohlenhydrat betrachtet werden muss wie der Traubenzucker. Thatsächlich ist es gelungen, indem man diesen neuen Zucker $C_7H_{14}O_7$ wieder mit Blausäure sich vereinigen liess, das erhaltene Cyanid in die Säure überführte und deren Lakton reduzierte, Zucker höherer Ordnung, $C_8H_{16}O_8$ (Octosen) u. s. f., darzustellen.

Als Aldehyde und Ketone besitzen die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ auch die Fähigkeit, mit Hydrazinen und mit Hydroxylamin zu reagieren.

Namentlich hat das Phenylhydrazin, $C_6H_5NH.NH_2$ (s. später), sich sehr geeignet erwiesen zur Isolierung der Zuckerarten. Setzt man zu einer Zuckerlösung dieses Hydrazin, so bildet sich zuerst unter Abspaltung von Wasser das Phenylhydrazon, z. B. aus Traubenzucker das Glycosephenylhydrazon, $CH_2(OH).[CH(OH)]_4.CH{=}N.NHC_6H_5$, aus Fruchtzucker das Fructosephenylhydrazon,

$$CH_2(OH).[CH(OH)]_3.C{=}N_2HC_6H_5.CH_2OH.$$

Erwärmt man aber die Zucker mit überschüssigem Phenylhydrazin, so wird, indem das benachbarte Kohlenstoffatom zwei Wasserstoffatome verliert und eine Keton- bezw. Aldehydgruppe sich bildet, ein zweites Mol. Phenylhydrazin aufgenommen und unter Abspaltung von Wasser ein schwer lösliches, gelb gefärbtes Osazon erzeugt. So liefert der Traubenzucker das Phenylglycosazon, $CH_2OH.(CHOH)_3.C{=}N_2HC_6H_5.C{=}N_2HC_6H_5$, und der Fruchtzucker dasselbe Phenylglycosazon.

Die Osazone werden durch konzentrierte Salzsäure in Phenylhydrazin und in die Osone gespalten. So liefert das Phenylglycosazon das Glycoson, $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CHO$, welches durch Reduktion in Fruchtzucker, $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, übergeführt wird. So ist es gelungen, Traubenzucker in Fruchtzucker zu verwandeln.

Mit Hydroxylamin erzeugen die Zucker Oxime, indem der Aldehyd- oder Ketonsauerstoff durch die Gruppe NOH ausgetauscht wird. Mit Hülfe dieser Reaktion ist es gelungen, aus Zucker der C_6-Reihe Zucker der C_5-Reihe (Arabinose) darzustellen. Der Traubenzucker liefert nämlich das Glycosoxim, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH{=}NOH$, welches leicht Wasser abspaltet und in das Nitril, $CH_2OH.(CHOH)_4.CN$, übergeht. Letzteres aber spaltet wiederum leicht Blausäure ab und liefert die d. Arabinose:

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CHOH.CN = HCN + CH_2OH.(CHOH)_3.CHO.$$

Interessant ist die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf die Zucker $C_6H_{12}O_6$. Leitet man z. B. in eine Lösung von Traubenzucker in Methylalkohol Salzsäuregas, so erhält man einen Methyläther des Zuckers, welchem die Eigenschaft, alkalische Kupferoxydlösung zu reduzieren, abgeht, in welchem also die Aldehydgruppe CHO nicht mehr vorhanden sein kann. Da die Zusammensetzung dieses Methyläthers $C_6H_{11}O_6.CH_3$ ist, also nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = H_2O + C_6H_{11}O_6.CH_3$ erfolgt, so lässt sich die Konstitution desselben am besten in der Weise erklären, dass zunächst Methylalkohol sich zu dem Zucker addiert (wie z. B. bei Chloralhydrat) und dann Wasserabspaltung unter Laktonbildung eintritt:

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + CH_3OH = CH_2OH(CHOH)_4.CH{<}^{OH}_{OCH_3}$$
$$= H_2O + CH_2OH.CHOH.\underbrace{CH.CHOH.CHOH.CH}_{O}.OCH_3.$$

Eine ähnliche Konstitution besitzen vielleicht die Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ und die Glycoside.

Die künstliche Darstellung verschiedener Zucker ist auf folgenden Wegen gelungen.

Lässt man den bei der Oxydation des Methylalkohols sich bildenden Formaldehyd, CH_2O, mit schwach basischen Körpern zusammenstehen, so polymerisiert er sich, und es entsteht neben anderen Verbindungen ein Gemenge von Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$, welches als Formose bezeichnet worden ist. Aus diesem Gemenge hat man einen Zucker isoliert, α-Acrose, aus welchem auf einem Umweg sowohl Traubenzucker als Fruchtzucker erhalten worden sind. Dieselbe Acrose entsteht bei vorsichtiger Oxydation des Glycerins, $C_3H_8O_3$, welches sich zunächst in Glycerinaldehyd, $CH_2OH.CHOH.CHO$, und Dioxyaceton, $CH_2OH.CO.CH_2OH$, oxydiert. Diese beiden aber vereinigen sich bei Gegenwart verdünnter Alkalien zu einem Zucker $C_6H_{12}O_6$, welcher identisch ist mit α-Acrose. Ebenso hat man aus der Arabinose $C_5H_{10}O_5$ auf dem oben besprochenen Wege der Vereinigung mit Blausäure, Zerlegung dieser Verbindung zu Arabinosecarbonsäure und Reduktion der letzteren einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ erhalten, welcher zum Traubenzucker in sehr naher Beziehung steht.

Die sterische Konstitution der wichtigsten Hexosen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

CHO	CHO	CHO	CH_2OH
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	CO
HO.C.H	HO.C.H	HO.C.H	HO.C.H
H.C.OH	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
d. Glycose	d. Mannose	d. Galactose	d. Fructose.

Die entsprechenden l. Hexosen haben die Gruppen H.C.OH in der Ordnung HO.C.H und umgekehrt, sonst vollkommen gleiche Anordnung der Atome.

Alle in der Natur vorkommenden Kohlenhydrate besitzen, wenn sie in Lösung sich befinden, die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen.

Traubenzucker, **Glucose**, 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 tierischen Flüssigkeiten, namentlich im Harn der Diabetiker vor und entsteht neben Fruchtzucker bei Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker, ferner aus den meisten Kohlenhydraten, wie Stärkemehl, Cellulose, auch aus vielen Glycosiden durch die Einwirkung von Speichel, Pankreassaft, Darmsaft, Diastase (siehe später) etc.

Man erhält den Traubenzucker anfangs als dicken Sirup, allmählich aber krystallisiert er aus seiner konzentrierten Lösung in blumenkohlartigen Massen heraus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten, bei 86° schmelzen und bei 110° wasserfrei werden; aus absolutem Alkohol, ebenso aus Wasser bei ca. 35° krystallisiert er wasserfrei in harten, bei 146° schmelzenden Krusten, dreht die Ebene des polarisierten 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 sämtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis, 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, Verbindungen (Glycoside), welche sich den Glyceriden ähnlich verhalten. Bei Gegenwart von Basen oxydiert 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.

Durch Bromwasser wird der Traubenzucker zu Gluconsäure, durch Salpetersäure zu Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure oxydiert, durch Natriumamalgam zu Sorbit reduziert.

l. Glucose ist durch Reduktion des Laktons der l. Gluconsäure, (d + l)-Glucose durch Reduktion des Laktons der i. Gluconsäure erhalten worden. l. Glucose bildet bei 141° schmelzende Krystalle, i. Glucose ist ein Sirup.

Traubenzucker, Fruchtzucker und manche andere Kohlenhydrate können leicht in Gärung versetzt werden, d. h. durch mikroskopische Organismen eine tiefgreifende Zersetzung erleiden. Je nach der Natur der Organismen sind diese Zersetzungsprodukte verschieden. Die Kohlenhydrate müssen gelöst sein, und neben den Kohlenhydraten müssen diese Lösungen die wichtigsten zur Ernährung der Mikroorganismen dienenden Stoffe, wenn auch nur in geringer Menge, enthalten, wie Stickstoffverbindungen, Kalium-, Calcium- und phosphorsaure Salze. Die Gärung kann dadurch erfolgen, dass die Keime der Mikroorganismen in die ihnen günstige Nährlösung aus der Luft hineinfallen und sich allmählich entwickeln, oder dass die betreffenden Gärungserreger der Flüssigkeit zugesetzt werden.

Die wichtigste Gärung ist die alkoholische Gärung, welche durch den Hefepilz (*Saccharomyces cerevisiae* und *S. vini*) hervorgerufen wird. Dieser Pilz bildet kleine, durch Knospung sich vermehrende und kettenförmig sich aneinander reihende runde oder ovale Zellen, die am besten bei 20 bis 30° gedeihen. Zu ihrer ersten Entwickelung bedarf die Hefe des Sauerstoffs, kann aber nachher auch bei völligem Luftabschluss weiterleben; mit ihrem Absterben hört die Gärung auf. Durch ein in den Hefezellen enthaltenes Ferment wird der Zucker in Aethylalkohol und Kohlensäure zersetzt: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$, ausserdem entstehen in geringerer Menge Glycerin und Bernsteinsäure. Die bei der alkoholischen Gärung in geringer, aber stark wechselnder Menge auftretenden Alkohole höherer Reihen: Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, die „Fuselöle“, verdanken ihre Entstehung sehr wahrscheinlich anderen, neben den eigentlichen Hefezellen sich entwickelnden kleinen Lebewesen, entweder den Hefezellen sehr ähnlichen Sprosspilzen oder Spaltpilzen. Nur der rechtsdrehende Traubenzucker und der linksdrehende Fruchtzucker

können leicht in Gärung versetzt werden, nicht die beiden entgegengesetzt drehenden. Bringt man daher Hefe in eine Lösung von inaktivem Traubenzucker oder Fruchtzucker, so vergärt nur die Hälfte, und es bleibt linksdrehender Traubenzucker bezw. rechtsdrehender Fruchtzucker zurück.

Die Milchsäuregärung, bei welcher die Zucker in Milchsäure zerfallen: $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3$, wird durch einen stäbchenförmigen Pilz (Milchsäurebakterien) bewirkt, welcher durch Säuren leicht getötet werden kann. In sauren Flüssigkeiten kann deshalb keine Milchsäuregärung eintreten.

Die Buttersäuregärung wird durch andere Bakterienarten bewirkt, welche weit weniger empfindlich als die Milchsäurebakterien sind und auch andere Stoffe als Kohlenhydrate, wie z. B. die Milchsäure selbst in Gärung versetzen können. Bei der Buttersäuregärung entstehen neben Buttersäure Kohlensäure und Wasserstoff: $C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 4\,H$, ferner Essigsäure, Capronsäure etc.

Die schleimige Gärung wird durch kettenförmig aneinander gereihte Bakterien hervorgerufen. Durch sie wird der Traubenzucker in eine schleimige, gummiähnliche Masse, ferner in Kohlensäure, Mannit und Milchsäure zersetzt.

Von diesen Gärungserregern, welche unter dem Mikroskop wahrnehmbare Lebewesen sind, unterscheiden sich die ungeformten Fermente, das sind in Wasser lösliche, eiweissähnliche Stoffe, welche unter Anlagerung von Wasser (Hydrolyse) die Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$ in Zucker $C_6H_{12}O_6$ verwandeln und die Glycoside in ihre Bestandteile zerlegen. Bemerkenswert ist, dass die Wirksamkeit der Fermente durch Kochen ihrer Lösung vernichtet wird. Ungeformte Fermente sind: Diastase, im gekeimten Getreide (Malz) vorkommend, welche Stärke in Zucker verwandelt und bei 65—70° am wirksamsten ist; Emulsin oder Synaptase, in den Mandeln enthalten; Sinapin, im schwarzen Senf enthalten; Ptyalin, im Speichel enthalten; das lösliche Ferment der Hefe, der Bauchspeicheldrüse und die in der Hefezelle enthaltene Zymase, welche die alkoholische Gärung des Zuckers bewirkt.

Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$, Schleimzucker, **Fructose**, Lävulose, durch seine sehr geringe Krystallisationsfähigkeit und, soweit er in der Natur vorkommt, 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. In reinem Zustande wird er durch Erhitzen von Inulin mit Wasser und einer Spur Salzsäure erhalten. Er schmilzt bei 95°, ist in allen Verhältnissen in Wasser, leicht in Alkohol löslich und verhält sich Alkalien und alkalischer Kupferoxydlösung gegenüber, ebenso beim

Erhitzen, wie Traubenzucker. Auch er kann sehr leicht in Gärung versetzt werden und liefert dieselben Produkte wie Traubenzucker. Bei der Reduktion geht er in Mannit über. Da er das Keton des d. Mannits ist, wird er trotz seines Linksdrehungsvermögens als d. Fructose bezeichnet.

l. Fructose, welche rechtsdrehend ist, ist durch Vergärenlassen der (inaktiven) i. Fructose, wobei nur die d. Fructose zersetzt wird, erhalten worden.

(d + l)-Fructose ist die oben (S. 171) erwähnte α-Acrose, welche bei der Reduktion i. Mannit liefert.

Beim Kochen von Glucose oder von Fructose (oder von Rohrzucker) mit Kalk entsteht das Calciumsalz einer Saccharinsäure genannten Säure, $C_6H_{12}O_6$, welche in freiem Zustande nicht existiert, sondern sofort in ihr Lakton, das Saccharin, $C_6H_{10}O_5$, zerfällt. Dasselbe bildet bei 160° schmelzende, bitter schmeckende Krystalle und ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich.

Kocht man Fructose oder diejenigen Kohlenhydrate, welche in Fructose übergeführt werden können, wie Rohrzucker, Inulin etc., mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so entsteht neben Ameisensäure Lävulinsäure, β-Acetylpropionsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (S. 134): $C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$.

Mannose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht durch Oxydation des Mannits und durch Kochen des in der Steinnuss vorkommenden Kohlenhydrats, Seminin, mit verdünnter Schwefelsäure. Sie hat dieselbe Konstitution wie der Traubenzucker, dreht schwach nach rechts und kann zur Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, oxydiert werden. Sie wird als d. Mannose bezeichnet. Die ihr entsprechende l. Mannose, welche linksdrehend ist, ist durch Reduktion aus Arabinosecarbonsäure erhalten worden. Beide vereinigen sich zur inaktiven Mannose, welche mit der α-Acrose identisch ist.

Galactose, Lactose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht beim Kochen des Milchzuckers und mancher Sorten von Gummi arabicum mit verdünnter Schwefelsäure, krystallisiert in rhombischen bei 166° schmelzenden Prismen, ist rechtsdrehend, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und verhält sich in ihren Reaktionen wie Traubenzucker, nur dass sie durch Hefe schwierig in Gärung versetzt werden kann. Durch Natriumamalgam wird sie zu Dulcit reduziert, durch Salpetersäure zu Schleimsäure oxydiert. l. Galactose (Schmelzpunkt 162°), i. Galactose (Schmelzpunkt 140°).

Sorbinose, Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, aus dem Vogelbeersaft erhalten, krystallisiert in farblosen Rhombenoctaëdern, schmeckt süss wie Rohrzucker, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, reduziert alkalische Kupferlösung, dreht die Polarisationsebene nach links und wird durch Hefe nicht in Gärung versetzt.

Die durch Oxydation der aldehydischen Monosaccharide entstehenden einbasischen Säuren $C_6H_{12}O_7$ sind meist sirupförmig und gehen in freiem Zustande leicht in ihre krystallisierenden Laktone über. Das Lakton der aus Traubenzucker darstellbaren Gluconsäure, $C_6H_{10}O_6$, schmilzt bei 130—135°, das Lakton der aus Galactose sich bildenden Galactonsäure, $C_6H_{10}O_6$, schmilzt bei 90—92°.

Wichtiger sind die bei der Oxydation derselben Monosaccharide entstehenden zweibasischen Säuren, die Tetroxyadipinsäuren, $C_6H_{10}O_8$. Auch diese können durch Abspaltung von Wasser in ihre Laktone übergeführt werden, welche durch Reduktion in die Monocarbonsäuren, $C_6H_{12}O_7$, verwandelt werden können. Der Theorie nach sind zehn Isomere und vier racemische Formen möglich. Man unterscheidet

Mannozuckersäure, $CO_2H.(CHOH)_4.CO_2H$, durch Oxydation von Mannit und Mannose darstellbar.

Zuckersäure, $CO_2H.(CHOH)_4CO_2H$, durch Oxydation von Rohrzucker, Traubenzucker und vieler Kohlenhydrate entstehend, ist eine gummiähnliche, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, die bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und Rechtsweinsäure übergeht. Beim Eindampfen ihrer Lösung geht sie in ihr Lakton, $C_6H_8O_7$, über, welches durch Reduktion mittels Natriumamalgam in die Glucuronsäure, $CO_2H.(CHOH)_4.CHO$, übergeführt werden kann. Letztere Säure findet sich nach Fütterung von Tieren mit Kampher oder mit Chloral in eigentümlicher Verbindung (als Kampherglucuronsäure, $C_{10}H_{15}O.C_6H_9O_7$, oder als Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$) im Harn der Tiere, ist ein Sirup und geht leicht in das Lakton, $C_6H_8O_6$, über. Bei weiterer Reduktion geht das Zuckersäurelakton in die Gulonsäure, $C_6H_{10}O_7$, über.

Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, entsteht bei der Oxydation von Dulcit, Milchzucker, Galactose und vieler Gummiarten, ist ein in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlösliches Krystallpulver, welches bei 210° unter Zersetzung schmilzt und bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und Traubensäure übergeht. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure spaltet sie $3\,H_2O$ ab und geht in Furandicarbonsäure, $C_6H_4O_5 = \begin{matrix} CH{=}C \\ | \\ CH{=}C \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ O \\ CO_2H \end{matrix}$, über, beim Erhitzen für sich liefert sie unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} CH{=}C \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ O. \end{matrix}$

Disaccharide.

Rohrzucker, *Saccharum*, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich im Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrüben, des Zuckerahorns, Mais, Sorghos 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 konzentrierte Lösung krystallisieren lässt.

Er krystallisiert 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 und Fructosan: $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$, auf 200° erhitzt, verwandelt er sich in Caramel. Noch stärker erhitzt, zersetzt er sich vollständig und liefert unter Verkohlung dieselben Produkte wie Traubenzucker.

Mit Alkalien und alkalischen Erden vereinigt er sich zu „Saccharaten". Durch verdünnte Säuren wird er schnell in ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker, welches **Invertzucker** heisst, zerlegt: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird er vollständig zersetzt, verkohlt. Alkalische Kupferoxydlösung reduziert er erst nach längerem Kochen. Salpetersäure oxydiert ihn in gelinder Wärme zu Zuckersäure, beim Kochen zu Oxalsäure. Er ist nicht direkt gärungsfähig, sondern erst nach seiner Umwandlung in Invertzucker.

Milchzucker, *Saccharum lactis*, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ist bis jetzt fast nur in der Milch der Säugetiere aufgefunden worden. Die von Caseïn und Fett befreite Milch wird bis zum Sirup eingedampft, worauf der Milchzucker beim Erkalten der Flüssigkeit in Krusten auskrystallisiert.

Er bildet harte rhombische Krystalle, hat einen schwach süssen Geschmack, ist in 7 Teilen Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, wird bei 140° wasserfrei, schmilzt unter Zersetzung bei 205° und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Verdünnte Säuren verwandeln ihn beim Kochen in Galactose und Traubenzucker; Salpetersäure oxydiert ihn in gelinder Wärme, nachdem sie ihn invertiert hat, zu Schleimsäure und Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, beim Kochen zu Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. Er reduziert alkalische Kupferlösung erst in der Hitze. In der Milch erleidet er allmählich die Milchsäuregärung, kann aber auch durch das Kumis- und Kefirferment Alkoholgärung erleiden. So erzeugen die Kalmücken und Baschkiren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk (Kumis).

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entsteht neben Dextrin bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl, wird durch Hefe in alkoholische Gärung versetzt, ist stark rechtsdrehend, reduziert alkalische Kupferlösung und wird durch Säuren in Traubenzucker übergeführt.

Trehalose oder Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt in der Trehala genannten Manna (dem Produkt aus einem in Syrien lebenden Insekte) und im Mutterkorn vor, ist leicht löslich in Wasser, dreht die Polarisationsebene nach rechts, wird von Alkalien nicht verändert, reduziert nicht alkalische Kupferlösung und wird durch verdünnte Säuren in gärungsfähigen Zucker übergeführt.

Die Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$ sind, wie erwähnt, ätherartige Verbindungen von je 2 Mol. der Monosaccharide $C_6H_{12}O_6$, in welche sie sehr leicht wieder zerfallen. Es ist zu beachten, dass der eine Bestandteil stets Traubenzucker ist, der zweite Bestandteil kann gleichfalls Traubenzucker sein (bei Maltose), oder Fruchtzucker (bei Rohrzucker), oder Galactose (bei Milchzucker).

Trisaccharide.

Raffinose, Melitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, kommt in geringer Menge in den Zuckerrüben vor, ist im Baumwollsamen enthalten und bildet den Hauptbestandteil der australischen Manna. Sie kryställisiert in feinen Nadeln, wird bei 120° wasserfrei, reduziert nicht alkalische Kupferlösung, dreht die Polarisationsebene stärker nach rechts als Rohrzucker und zerfällt durch verdünnte Säuren in Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose. Durch Hefe wird sie allmählich in alkoholische Gärung versetzt.

Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$, in den Trieben des Lärchenbaums enthalten, bildet rhombische Prismen, schmilzt wasserfrei bei 147°, ist rechtsdrehend, reduziert nicht alkalische Kupferlösung und wird durch Säuren in 3 Mol. Glycose zerlegt.

Polysaccharide.

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 konzentrischen Schichten herumgelagert ist.

Das Stärkemehl ist ein feines Pulver, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in kaltem Wasser. An feuchter Luft zieht es Wasser bis zu 56 Proz. an. In heissem Wasser (bei 72°) quellen die Stärkekörner auf, lösen sich zum Teil und bilden einen Kleister, der die Polarisationsebene nach

rechts dreht. Der lösliche Teil heisst Granulose, der unlösliche Stärkecellulose. 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 verteilte Stärkemehl bei etwas erhöhter Temperatur in Dextrin, Maltose und Isomaltose.

Konzentrierte Salpetersäure löst Stärkemehl auf und verwandelt es in einen Salpetersäureester, welcher Xyloïdin heisst und durch Wasser gefällt wird. Mit Jod bei Gegenwart einer geringen Menge von Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure vereinigt sich das Stärkemehl zu einer beim Erhitzen sich zersetzenden charakteristischen blauen Verbindung, der Jodstärke, welche gestattet, die geringsten Spuren von Stärkemehl nachzuweisen.

Die wichtigsten Stärkemehlsorten, die im Handel unterschieden werden, sind: Weizenstärke (*Amylum tritici*), Kartoffelstärke (*Amylum solani*), Reisstärke, Maisstärke und Arrow-root (*Amylum marantae*).

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 Polarisationsebene nach links und wird durch Jod nicht blau gefärbt. Es geht durch verdünnte Säuren in Fruchtzucker über.

Lichenin, $C_6H_{10}O_5$, kommt im isländischen Moos vor, bildet eine durchsichtige, spröde Masse, die in heissem Wasser löslich ist, durch Jod blau gefärbt und durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt wird.

Paramylum, $C_6H_{10}O_5$, kommt in Infusorien vor, ist unlöslich in Wasser und quillt in heissem Wasser, ohne damit einen Kleister zu bilden, auf. 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 Tieres durch in der Leber enthaltene Fermente schnell in Traubenzucker. Es ist ein weisses, in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit sich lösendes Pulver, welches durch verdünnte Säuren und Fermente leicht in Traubenzucker übergeht. Durch Jod wird es weinrot gefärbt.

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, entsteht aus Stärkemehl durch Einwirkung von Diastase oder von verdünnten Säuren oder durch

Erhitzen auf 160° und ist eine in Wasser lösliche gummiähnliche, die Polarisationsebene sehr stark nach rechts drehende Masse. Es ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen, reduziert nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Jod nicht blau gefärbt und durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Diastase in Traubenzucker übergeführt.

Man unterscheidet: 1) Amylodextrin, das erste Umwandlungsprodukt des Stärkemehls, ein weisses, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliches, amorphes Pulver, welches der Hauptbestandteil der sog. löslichen Stärke ist und mit Jod noch eine tiefblaue Verbindung liefert; 2) Erythrodextrin, aus dem vorhergehenden entstehend, ist leicht löslich in Wasser und giebt mit Jod eine rotbraune Verbindung; 3) Achroodextrin, oder Dextrin im engeren Sinne, aus Erythrodextrin sich bildend, ist sehr leicht in Wasser löslich, sehr zerfliesslich, giebt mit Jod keine Reaktion und geht durch Diastase zunächst in Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, dann in Maltose über.

Cellulose oder Pflanzenfaser, $C_6H_{10}O_5$. Die Wand der Pflanzenzellen, das Skelett der Pflanzen, ist Cellulose. Sie ist eine weisse, durchscheinende Masse, die in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd löslich ist und daraus durch Säuren gefällt, durch einen grossen Ueberschuss an Säure aber wieder gelöst wird. Sie wird durch Jod nicht blau gefärbt. Durch konzentrierte Schwefelsäure, in welcher sie zunächst aufquillt und dann allmählich zu einer durch Wasser flockig fällbaren Masse sich löst, wird sie in einen Amyloïd genannten, durch Jod blau sich färbenden Körper verwandelt.

Lässt man ungeleimtes Papier, welches fast reine Cellulose ist, einige Sekunden 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 Amyloïd.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Cellulose in Oxalsäure über. Lässt man aber die Cellulose (Baumwolle) in einem Gemisch konzentrierter Salpetersäure (1 Teil) und Schwefelsäure (3 Teile) einige Zeit liegen, so verwandelt sie sich, ohne sich zu lösen, in Salpetersäureester, $C_6H_7O_5(NO_2)_3$, Nitrocellulose, Pyroxylin, **Schiessbaumwolle**, welche explosiv ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn die obigen Verhältnisse zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure geändert werden, erfolgt

nicht so starke Nitrierung; es entsteht hauptsächlich das Dinitrat, $C_6H_8O_5(NO_2)_2$, eine Substanz, welche in einem Gemisch von Alkohol und Aether sich löst, die Collodiumwolle, deren Lösung in Alkoholäther, das **Collodium**, in der Photographie und in der Medizin vielfache Anwendung findet. Mit Kampher gemischt, bildet die Collodiumwolle das Material zur Darstellung des Celluloïd.

Durch reduzierende Mittel geht die Schiessbaumwolle und die Collodiumwolle wieder in gewöhnliche Baumwolle über.

Man erzeugt künstliche Seide, indem man durch feine Oeffnungen entweder gelöste Collodiumwolle in Wasser oder eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak in verdünnte Essigsäure hineinpresst.

In den Säcken einiger niederer Tiere kommt ein der Cellulose ähnlicher Stoff, Tunicin, vor.

In den Leguminosen findet sich ein dem Amylum ähnlicher Körper vor, welcher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Galactose übergeht, Galactin. Ein ebenfalls Galactose liefernder Körper kommt im rechtsdrehenden arabischen Gummi, ferner in der Agar-Agar genannten Pflanzengallerte vor.

Mit Gummi bezeichnet man eine Anzahl von amorphen 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 wässerigen Lösung gefällt. Sie drehen die Polarisationsebene je nach ihrer Abstammung nach rechts oder nach links. Das linksdrehende Senegalgummi besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz des Arabins oder der Arabinsäure (Gummisäure), $C_{10}H_{18}O_9$. Durch Erhitzen auf 100^0 wird das Arabin in in Wasser unlösliches Metarabin (in den Runkelrüben und im Kirschgummi enthalten) übergeführt.

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 differieren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird jeder Schleim in Gummi und Zucker übergeführt.

Die Polysaccharide sind meist unter Wasserabspaltung entstandene Kondensationsprodukte eines Monosaccharids. Daher liefert jedes Polysaccharid beim Kochen mit verdünnten Säuren nur eine Zuckerart; so liefern Amylum, Lichenin und Cellulose nur Glucose; Inulin und Lävulin liefern nur Fructose; Agar-Agar und Galactin liefern Laktose; Gummi arabicum und Kirschgummi liefern Arabinose.

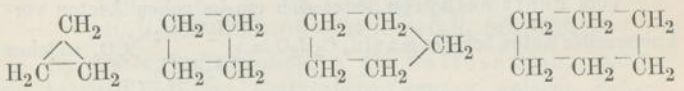
Im Gegensatz zu den Zuckern $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_{18}H_{32}O_{16}$, besitzen die Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$ nicht die Fähigkeit zu krystallisieren; sie sind vielmehr entweder von eigenthümlicher Form, organisiert, wie z. B. das Stärkemehl, die Cellulose, oder sie sind amorph. In Wasser sind sie entweder völlig unlöslich oder zu einer meist trüben Flüssigkeit löslich, durch Alkohol werden sie aus wässeriger Lösung gefällt.

Den Kohlenhydraten ähnlich ist

Inosit, $C_6H_{12}O_6$, enthalten im Muskelfleisch, im Lungengewebe, im Gehirn und in den unreifen Leguminosen; er krystallisiert blumenkohlartig mit 2 Mol. Wasser, die er bei 100° verliert. Er ist weder selbst durch Hefe vergärbar, noch in gärungsfähigen Zucker überführbar, dagegen erleidet er durch faulende tierische Stoffe die Milchsäuregärung. Er ist optisch inaktiv. Er leitet sich vom Benzol ab.

Cyklische Verbindungen.

Wir haben bisher die von den Paraffinen oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Verbindungen, die **Fettkörper** oder aliphatischen Verbindungen, kennen gelernt. Wir haben jedoch schon auf S. 24 erfahren, dass es Kohlenwasserstoffe mit derselben Zusammensetzung wie die Homologen des Aethylens, C_nH_{2n}, aber mit den Eigenschaften der Paraffine giebt. In diesen Kohlenwasserstoffen C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10} und C_6H_{12}:



ist stets das erste Kohlenstoffatom mit dem letzten so verbunden, dass eine ringförmige Aneinanderkettung der verschiedenen Atome eingetreten ist. Solche Verbindungen nennt man **cyklische Verbindungen.** Eine Ringschliessung kann aber auch durch andere mehrwertige Elemente, namentlich durch Sauerstoff oder Stickstoff vermittelt werden. Wir haben auch derartige Verbindungen bereits kennen gelernt, z. B. Aethylenoxyd, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$, (S. 121) die Anhydride und Imide der Bernsteinsäure und deren Homologe, $\begin{matrix}CH_2.CO\\|\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, $\begin{matrix}CH_2.CO\\|\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ (S. 144), die Laktone, $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\|\\CH_2-CO\end{matrix}\!\!>\!O$, u. s. w. Man unterscheidet daher zwischen homocyklischen und heterocyklischen Verbindungen, d. h. solchen, bei denen der „Ring“ lediglich aus Kohlenstoffatomen, und solchen, bei denen der „Ring“ nur zum Teil aus Kohlenstoffatomen,

zum Teil aus anderen Elementen besteht. Ferner hat man beobachtet, dass die „Ringschliessung“ am leichtesten erfolgt, wenn ein fünf- oder ein sechsgliedriger Ring entstehen kann. Namentlich die Verbindungen der letzteren Klasse sind so zahlreich und von so grosser Wichtigkeit, dass man sie zum Teil schon frühzeitig wegen ihrer abweichenden Eigenschaften getrennt von den Fettkörpern abgehandelt hat. Es sind dies die **aromatischen Verbindungen**, welche sich vom Benzol, C_6H_6, ableiten.

Die cyklischen Kohlenwasserstoffe C_3H_6, C_4H_8 u. s. w. können durch Einwirkung von Natrium auf die betreffenden zweifach bromierten Paraffine erhalten werden, z. B.

$$CH_2Br.CH_2.CH_2Br + 2Na = 2NaBr + CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\\ | \\ \diagdown CH_2\end{matrix}.$$

Das Trimethylen, C_3H_6, ist ein Gas. Von ihm und vom Tetramethylen sind hauptsächlich Mono- und Dicarbonsäuren bekannt, $C_3H_5.CO_2H$, $C_3H_4(CO_2H)_2$ etc., welche durch Einwirkung von Aethylenbromid bezw. Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester erhalten worden sind.

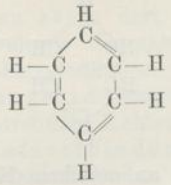
Vom Pentamethylen leitet sich ein im rohen Aceton vorkommendes Keton her, Dumasin, $C_5H_8O = \begin{matrix}CH_2 - CH_2\diagdown\\ | \\ CH_2 - CH_2\diagup\end{matrix}CO$, welches bei der Reduktion in den Alkohol, $C_5H_9OH = \begin{matrix}CH_2 - CH_2\diagdown\\ | \\ CH_2 - CH_2\diagup\end{matrix}CHOH$, bei vorsichtiger Oxydation in die zweibasische Glutarsäure, $C_5H_8O_4$, übergeht.

Das Hexamethylen soll im Anschluss an die Derivate des Benzols besprochen werden. Das Heptamethylen, C_7H_{14}, durch Reduktion des Jodids zu erhalten, siedet bei 117°. Am wichtigsten ist sein Keton, das Suberon, $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\diagdown\\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2\diagup\end{matrix}CO$, welches durch Destillation des suberinsauren Calciums entsteht, bei 180° siedet und durch Reduktion in den bei 184° siedenden Suberylalkohol, $C_6H_{12}.CH_2OH$, übergeführt werden kann.

Aromatische Verbindungen.

Eine ausserordentlich grosse Zahl zum Teil sehr wichtiger Verbindungen leitet sich von dem Kohlenwasserstoff, C_6H_6, **Benzol**, ab. In diesem Grundkörper sind die sechs Wasserstoffatome auf die sechs Kohlenstoffatome gleichmässig ver-

teilt. Für letztere nimmt man fast allgemein an, dass sie aneinander abwechselnd einfach und doppelt gebunden sind, sodass das Formelbild:



entsteht.

Im Benzol und in seinen Derivaten können die einzelnen Wasserstoffatome viel leichter ersetzt werden als in den Fettkörpern. Am wichtigsten ist, dass sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure in der Weise auf die aromatischen Verbindungen einwirken, dass das Hydroxyl der Säuren mit Wasserstoff des Benzols (oder seiner Derivate) Wasser bildet und der Rest, d. h. Säure minus OH sich an die Stelle des Wasserstoffs lagert; z. B.

$$C_6H_6 + HO.SO_2.OH = H_2O + C_6H_5.SO_2.OH,$$
$$C_6H_6 + HO.NO_2 = H_2O + C_6H_5.NO_2,$$
$$2\,C_6H_6 + HO.SO_2.OH = 2\,H_2O + C_6H_5.SO_2.C_6H_5.$$

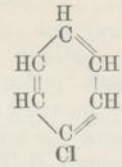
Im ersten Falle entstehen die Sulfosäuren, welche wir bereits bei den Fettkörpern kennen gelernt haben, welche aber dort in ganz anderer Reaktion gewonnen werden (s. S. 82). Durch Einwirkung der Salpetersäure auf die aromatischen Stoffe entstehen die Nitroverbindungen, welche sehr leicht darstellbar und für die Gewerbe von hervorragendster Bedeutung sind. Sie können leicht reduziert werden und liefern die Amidoverbindungen oder aromatischen Aminbasen, z. B. $C_6H_5.NH_2$ (vergl. S. 113).

Ausserdem können die Wasserstoffatome des Benzols direkt ersetzt werden durch Chlor, Brom, Jod, indirekt durch Hydroxyl, organische Radikale usw. Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Wasserstoffatome des Benzols durch alle möglichen Radikale ausgetauscht werden können, ist die Mannigfaltigkeit der Benzolderivate äusserst gross, wird aber noch erhöht durch die vielfachen Isomerien.

Isomerien der Benzolderivate.

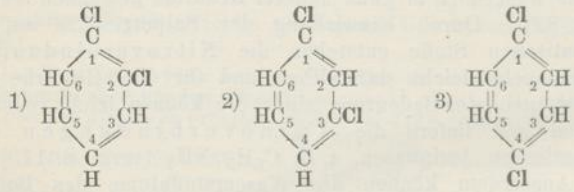
Wird im Benzol 1H durch irgend ein anderes Element oder durch ein Radikal ersetzt, so kann nur eine einzige

Verbindung entstehen. Ersetzen wir zum Beispiel 1 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. 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 ein Carboxyl, COOH: $C_6H_5(COOH)$, oder die Sulfogruppe, SO_3H: C_6H_5,SO_3H; oder die Nitrogruppe, NO_2: $C_6H_5.NO_2$.

Wenn dagegen 2 H des Benzols durch zwei einwertige Elemente oder Radikale ersetzt sind, so übt die gegenseitige Stellung der beiden substituierenden Elemente grossen Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung aus. Sind z. B. zwei Chloratome für 2 H eingetreten, so sind die drei Fälle möglich:



oder wenn wir das oberste C mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:

1) $C_6H_4\overset{1}{C}l\overset{2}{C}l$; 2) $C_6H_4\overset{1}{C}l\overset{3}{C}l$; 1) $C_6H_4\overset{1}{C}l\overset{4}{C}l$;

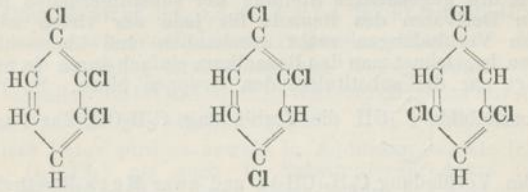
1.5 ist gleich 1.3, weil die beiden Chlor durch 1 H geschieden sind, und 1.6 ist gleich 1.2. Es können die beiden eintretenden Elemente oder Radikale entweder 1) an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen (1.2 und 1.6); oder 2) an zwei durch 1 C voneinander getrennten

Kohlenstoffatomen (1.3 und 1.5; oder 3) an zwei einander gegenüberstehenden Kohlenstoffatomen befindlich sein (1.4).

Folglich giebt es von allen zweifach substituierten Benzolen stets **drei** Isomere. Man hat diejenigen Stoffe, in welchen die substituierenden Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen sich befinden (1.2 oder 1.6): Orthoverbindungen; diejenigen, in welchen dieselben mit zwei durch 1 C getrennten Kohlenstoffatomen verbunden sind (1.3 und 1.5): Metaverbindungen; und endlich die dritten, in denen die substituierenden Gruppen an zwei einander gegenüberstehenden Kohlenstoffatomen haften (1.4): Paraverbindungen genannt. Man bezeichnet alsdann in der Formel die betreffende Verbindung durch Vorsetzen des kleinen Anfangsbuchstabens o oder m oder p.

$oC_6H_4Cl_2$ heisst Orthodichlorbenzol,
$mC_6H_4(NO_2)_2$ heisst Metadinitrobenzol,
$pC_6H_4ClNO_2$ heisst Parachlornitrobenzol.

In gleicher Weise existieren drei Isomere eines dreifach substituierten Benzols, wenn die drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Radikale untereinander identisch sind:



also: 1) $C_6H_3\overset{1}{C}l\overset{2}{C}l\overset{3}{C}l$, 2) $C_6H_3\overset{1}{C}l\overset{2}{C}l\overset{4}{C}l$, 3) $C_6H_3\overset{1}{C}l\overset{3}{C}l\overset{5}{C}l$;
(1. 2. 5) ist = (1. 2. 4) und (1. 2. 6) ist = (1. 2. 3).

Man bezeichnet dieselben als benachbarte (1. 2. 3), als unsymmetrische (1. 2. 4) und symmetrische (1. 3. 5) Derivate des Benzols.

Sind die drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Radikale untereinander verschieden, so ist die Zahl der möglichen Isomeren grösser als drei. Wenn zwei der substituierenden Radikale untereinander gleich, das dritte aber von ihnen verschieden ist, so sind sechs Isomere möglich, z. B. $C_6H_3Cl(OH)_2$. Wenn wir das mit Cl verbundene Kohlenstoffatom mit 1 bezeichnen, so sind folgende Isomere möglich: a) 1. 2. 3; b) 1. 2. 4; c) 1. 2. 6; d) 1. 2. 5; e) 1. 3. 4; f) 1. 3. 5. In den ersten vier befindet sich das Cl mit einem OH in Orthostellung, während die beiden OH

untereinander in Ortho-, Meta- und Parastellung sind; in den beiden letzterwähnten Fällen (e und f) befindet sich das Chlor zu keinem der beiden Hydroxyle in Orthostellung.

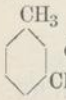
Wenn endlich alle drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Radikale voneinander verschieden sind, z. B. $C_6H_3.Cl.OH.CH_3$, so sind 12 Isomere möglich.

Bei vierfacher Substitution findet, sobald alle 4 H durch dasselbe Element etc. vertreten sind, dieselbe Beziehung 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 5 H durch ein anderes Element oder Radikal ersetzt werden, 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.

$$C_6H_4Cl.CH_3 \text{ und } C_6H_5(CH_2Cl).$$

Die auffallenden Unterschiede bei diesen Isomeren werden wir später kennen lernen.

Um die gegenseitige Stellung der substituierenden Radikale bei den Derivaten des Benzols für jede der vielen möglichen isomeren Verbindungen recht anschaulich und übersichtlich zu gestalten, bezeichnet man den Benzolkern einfach durch ein Sechseck und fügt nur die substituierenden Gruppen hinzu. So bedeutet das Formelbild  OH die Verbindung C_6H_5OH, das Formelbild  die Verbindung $C_6H_4(CH_3)_2$, und zwar Metadimethylbenzol; das Formelbild  die Verbindung $p.C_6H_4ClNO_2$, Parachlornitrobenzol u. s. w.

Die Ueberführung von Fettkörpern in Benzolderivate gelingt auf verschiedenen Wegen, so z. B. polymerisiert sich Acetylen, $CH{\equiv}CH$, in der Hitze zu Benzol, C_6H_6; Bromacetylen, $CH{\equiv}CBr$, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Tribrombenzol; Aceton wird durch Schwefelsäure in Mesitylen, d. h. Trimethylbenzol verwandelt, $3\,CH_3.CO.CH_3 = 3\,H_2O + C_6H_3(CH_3)_3$; Formylaceton, $CHO.CH_2.CO.CH_3$, geht sehr schnell über in Triacetylbenzol, $C_6H_3(COCH_3)_3$, u. s. w.

Andererseits gelingt es, Benzolderivate in Fettkörper umzuwandeln, so durch Oxydation das Hydroxylbenzol oder Phenol, C_6H_5OH, in Mesoweinsäure, das Dihydroxylbenzol (Brenzcatechin), $C_6H_4(OH)_2$, in Dioxyweinsäure, und durch Einwirkung von Chlor und Oxydation Benzol und verschiedene Hydroxylderivate desselben in Maleïnsäure oder gechlorte Maleïnsäuren überzuführen.

Benzolkohlenwasserstoffe.

Benzol, C_6H_6. Fast alle organischen Körper liefern bei sehr hoher Temperatur (helle Rotglut) Benzol. Es entsteht daher Benzol bei der Fabrikation des Leuchtgases und ist im Steinkohlenteer enthalten, aus welchem es durch Destillation gewonnen wird. Es entsteht ferner, wenn seine Carboxylderivate mit einem Alkali gemischt der trockenen Destillation unterworfen werden. Diese Reaktion ist analog der Bildung des Grubengases aus Essigsäure:

$$CH_3.COONa + NaHO = CH_4 + Na_2CO_3$$
$$C_6H_5.COONa + NaHO = C_6H_6 + Na_2CO_3.$$

Das Benzol (früher auch Benzin genannt)*), ist eine bei 80,5° siedende, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit mit eigentümlich aromatischem Geruch und Geschmack. Sein specifisches 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.

Durch Chlor wird es sowohl in Additionsprodukte ($C_6H_6Cl_2$, $C_6H_6Cl_4$, $C_6H_6Cl_6$) als auch in Substitutionsprodukte (C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$ etc.) verwandelt, durch Schwefelsäure in Benzolsulfosäure, durch Salpetersäure in Nitrobenzol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Hexahydrobenzol, durch organische Halogenverbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in die verschiedensten Derivate übergeführt.

Der Steinkohlenteer, welcher hohe Bedeutung für die Gewerbe gewonnen hat ist ein Gemisch ausserordentlich zahlreicher Verbindungen, unter denen an Bedeutung hervorragen das Benzol und seine Homologen, Naphtalin, $C_{10}H_8$, Anthracen und Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, Carbolsäure, C_6H_5OH, und Pyridinbasen. Durch Destillation wird er in mehrere Teile geschieden:

a. Leichtöl, bis etwa 150° siedend, leichter als Wasser (3—5 Proz.),

*) Unter Benzin versteht man jetzt die leicht siedenden Anteile des Petroleums (s. S. 21.)

b. Mittelöl, bis etwa 200° siedend, etwa so schwer wie Wasser (8—10 Proz.),

c. Schweröl, bis etwa 270° siedend, schwerer als Wasser (8—10 Proz.),

d. Grünöl, Anthracenöl, bis etwa 400° siedend,

e. Pech, der Rückstand.

Der Steinkohlenteer ist die Quelle für Gewinnung der methylierten Benzole, während die sonst alkylierten Benzolkohlenwasserstoffe synthetisch dargestellt werden.

Die Alkylbenzole C_7H_8, C_8H_{10}, C_9H_{12} etc., also die Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n-6} können nach folgenden Methoden dargestellt werden.

1) Durch trockene Destillation der aromatischen Carboxylverbindungen mit einem Alkali. So hat man zuerst aus der „Benzoësäure", $C_6H_5CO_2H$, das Benzol dargestellt:

$$C_6H_5CO_2Na + NaHO = C_6H_6 + Na_2CO_3,$$
$$C_6H_4 . CH_3 . CO_2Na + NaHO = C_6H_5 . CH_3 + Na_2CO_3.$$

2) Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von gebromtem Benzol und Alkylbromid oder Jodid, z. B.

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + 2\,Na = C_6H_5 . C_2H_5 + 2\,NaBr.$$

3) Durch Einwirkung von Alkylhalogen auf einen Benzolkohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + CH_3Cl = HCl + C_6H_3(CH_3)_3.$$

Nach dieser Methode kann man mit Leichtigkeit sämtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Alkyle ersetzen.

Diese Kohlenwasserstoffe sind dem Benzol ähnlich riechende und in jeder Beziehung wie dieses gegen chemische Mittel, wie Chlor, Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure sich verhaltende Verbindungen. Da in ihnen die Alkylwasserstoffatome sich anders verhalten wie die noch vorhandenen Benzolwasserstoffatome, so unterscheidet man den „Benzolkern" und die „Seitenketten", z. B. ist in $C_6H_5 . CH_3$ das C_6H_5 der Kern, das CH_3 die Seitenkette, in $C_6H_4 . CH_3 . C_2H_5$ sind zwei Seitenketten vorhanden, Methyl und Aethyl.

Charakteristisch und für die Erkennung der Konstitution von hoher Bedeutung ist die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe, dadurch wird nämlich die Seitenkette stets in Carboxyl verwandelt. So kann z. B. ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} entweder $C_6H_5 . C_3H_7$ Propylbenzol bezw. Isopropylbenzol, oder $C_6H_4 . CH_3 . C_2H_5$ eins von den drei isomeren Methyläthylbenzolen (ortho- oder meta-

oder para-), oder $C_6H_3(CH_3)_3$ eins von den drei Trimethylbenzolen sein. Bei der Oxydation giebt die Verbindung $C_6H_5.C_3H_7$ die Monocarbonsäure, $C_6H_5.CO_2H$ (Benzoësäure), jede der Verbindungen $C_6H_4.CH_3.C_2H_5$ giebt eine Dicarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und jede der drei Trimethylbenzole eine Tricarbonsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$. Man erkennt also durch die Oxydation die Zahl der am Benzolkern befindlichen Seitenketten.

Toluol, Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$, aus dem Steinkohlenteer gewonnen, ist ein farbloses, dem Benzol ähnlich riechendes Oel, das bei 111° siedet, aber unter 0° nicht fest wird. Es ist zuerst durch Destillation des Tolubalsams erhalten worden.

Xylole, Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$, sind alle drei im Steinkohlenteer enthalten und sind bei 138 — 142° siedende Flüssigkeiten.

Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$, kommt im Steinkohlenteer vor und kann aus Benzol mittels Aethylbromid dargestellt werden. Es siedet bei 134°.

Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_3$. a) 1. 2. 3, Hemimellithol, siedet bei 175°; b) 1. 2. 4, **Pseudocumol**, siedet bei 170°; c) 1. 3. 5, **Mesitylen**, siedet bei 164°. Alle drei kommen im Steinkohlenteer vor, das Mesitylen entsteht auch aus Aceton durch Einwirkung von Schwefelsäure: $3\,C_3H_6O = C_9H_{12} + 3\,H_2O$.

Methyläthylbenzole, $C_6H_4.CH_3.C_2H_5$, sind aus Toluol dargestellt worden und sieden bei 160°.

Propylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$, aus Propylbromid, Brombenzol und Natrium dargestellt, siedet bei 158°.

Isopropylbenzol, Cumol, $C_6H_5.CH(CH_3)_2$, aus Isopropylbromid bereitet, entsteht auch durch Destillation der Cuminsäure und siedet bei 153°.

Tetramethylbenzole: 1. 2. 3. 4 Prehnitol (Siedepunkt 204°); 1. 2. 3. 5 Isodurol (Siedepunkt 196°); 1. 2. 4. 5 **Durol**, schmilzt bei 79°, siedet bei 190°. Es ist im Steinkohlenteer enthalten.

Cymol, Methylisopropylbenzol, $C_{10}H_{14} = C_6H_4.CH_3.C_3H_7$, ist in verschiedenen ätherischen Oelen enthalten und entsteht aus Kampher, Terpentinöl und einigen anderen Terpenen. Es ist eine angenehm riechende, bei 175° siedende Flüssigkeit.

Pentamethylbenzol schmilzt bei 53°, siedet bei 230°;

Hexamethylbenzol schmilzt bei 164° und siedet bei 264°

Halogenderivate.

Die Halogenverbindungen der aromatischen Reihe können dargestellt werden: 1) Durch Einwirkung der Halogene, wobei die betreffende Verbindung neben Halogenwasserstoff

entsteht. Nur beim Jod ist es nötig, die bei der Reaktion sich bildende Jodwasserstoffsäure sofort zu zerstören, indem man die aromatische Substanz mit Jod und Quecksilberoxyd oder Jod und Jodsäure erhitzt.

2) Durch Einwirkung von Phosphorchlorid etc. auf die Hydroxylderivate, z. B.

$$3\,C_6H_5OH + PCl_3 = 3\,C_6H_5Cl + H_3PO_3.$$

Die aromatischen Halogenverbindungen unterscheiden sich wesentlich von den bisher beschriebenen dadurch, dass in ihnen das Halogen sehr fest gebunden ist, sodass sie weder durch Kochen mit Alkalien, noch mit Ammoniak, noch mit Cyankalium etc. verändert werden. Nur diejenigen Verbindungen, bei denen neben dem Halogen in Orthostellung eine oder zwei Nitrogruppen sich befinden, tauschen ihr Halogen ebenso leicht wie die Halogenderivate der Fettkörper aus.

Chlorbenzole. Leitet man Chlor durch Benzol, so addiert sich das Chlor zu demselben, und man erhält $C_6H_6Cl_2$, $C_6H_6Cl_4$ und schliesslich $C_6H_6Cl_6$, es werden nacheinander alle doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen zu einfachen aufgelöst. Versetzt man aber das Benzol mit etwas Jod oder mit Eisenchlorid oder mit Molybdänpentachlorid, so wirkt das Chlor substituierend.

Monochlorbenzol, C_6H_5Cl, farblose, bei 132° siedende Flüssigkeit.

o-Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, siedet bei 179°,

m-Dichlorbenzol siedet bei 172°.

p-Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, schmilzt bei 53° und siedet bei 172°.

Trichlorbenzole, $C_6H_3Cl_3$: 1. 2. 3 schmilzt bei 16° und siedet bei 218°; 1. 2. 4 schmilzt bei 63° und siedet bei 213°; 1. 3. 5 schmilzt bei 54° und siedet bei 208°.

Tetrachlorbenzole, $C_6H_2Cl_4$: 1. 2. 3. 4 schmilzt bei 46° und siedet bei 254°; 1. 2. 3. 5 schmilzt bei 50° und siedet bei 246°; 1. 2. 4. 5 schmilzt bei 137° und siedet bei 244°.

Pentachlorbenzol, C_6HCl_5, schmilzt bei 86° und siedet bei 276°.

Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, schmilzt bei 226° und siedet bei 326.

Brombenzol, C_6H_5Br, siedet bei 155°.

Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$: 1. 2 siedet bei 224°; 1. 3 bei 219°; 1. 4 schmilzt bei 89° und siedet bei 219°.

Die Tribrombenzole, $C_6H_3Br_3$, schmelzen bei 87° (1. 2. 3), 44° (1. 2. 4), 119° (1. 3. 5); die Tetrabrombenzole bei 98° (1. 2. 3. 5) und 175° (1. 2. 4. 5); das Pentabrombenzol bei 260°, das Hexabrombenzol oberhalb 315°.

Das bei 188° siedende Jodbenzol, C_6H_5J, vereinigt sich mit Chlor zum Phenyljodidchlorid, $C_6H_5JCl_2$, welches durch Alkali im Jodosobenzol, C_6H_5JO, (amorphe, bei 210° explodierende Substanz), durch Kochen mit Wasser in Jodobenzol, $C_6H_5JO_2$, (und Jodbenzol) übergeht. Jodobenzol explodiert bei 230°. Durch feuchtes Silberoxyd wird ein Gemenge von Jodosobenzol und Jodobenzol in Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2JOH$, eine stark basische, mit Säuren Salze bildende Verbindung verwandelt:

$$2\,C_6H_5JO + 2\,C_6H_5JO_2 + Ag_2O + H_2O = 2\,AgJO_3 + 2\,(C_6H_5)_2JOH.$$

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Alkylbenzole tritt das Halogen, wenn man in der Kälte und im Dunkeln arbeitet, in den Kern, in der Hitze und im direkten Sonnenlicht dagegen in die Seitenkette ein. So entsteht beim Einleiten von Chlor in kaltes Toluol Chlortoluol, $C_6H_4Cl.CH_3$, dagegen in kochendes Toluol Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$. Die Verbindungen, welche das Halogen im Kern enthalten, gleichen vollständig, namentlich auch hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber chemischen Reagentien den Halogenbenzolen, während die Verbindungen, welche in der Seitenkette das Halogen enthalten, ihr Halogen noch leichter austauschen als die halogenierten Fettkörper.

Die gechlorten, gebromten etc. Toluole, Xylole u. s. w., welche in sehr grosser Zahl dargestellt worden sind, können hier übergangen werden. Die in der Seitenkette halogenierten Alkylbenzole, welche von weit grösserem Interesse sind, werden später abgehandelt werden.

Sauerstoffhaltige Derivate.

Wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Hydroxyl ersetzt werden, so entstehen Verbindungen, welche den Alkoholen der Fettreihe entsprechen, in vielfacher Beziehung, namentlich hinsichtlich der Esterbildung, sich wie diese verhalten, jedoch darin sich von ihnen unterscheiden, dass sie schwach saure Eigenschaften besitzen und mit Basen Salze bilden. Daher lösen sie sich sämtlich leicht in Alkalilaugen auf, werden aber schon durch Kohlensäure wieder daraus gefällt. Man bezeichnet die ganze Körperklasse nach dem ersten Gliede als **Phenole.** Es giebt, je nachdem ein oder mehrere H des Benzolkerns durch OH ausgetauscht sind, ein- und mehrwertige Phenole. Da an

demselben Kohlenstoff ausser den OH kein H mehr vorhanden ist, können die Phenole ebensowenig wie die tertiären Alkohole überhaupt durch Oxydation in Aldehyde oder Ketone übergehen.

Die Phenole bilden sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und des Holzes und kommen deshalb im Steinkohlenteer und im Holzteer vor. Dargestellt können sie werden durch Schmelzen der Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Kalium- oder Natriumhydroxyd:

$$C_6H_5 . SO_3H + 3\,KHO = C_6H_5OK + K_2SO_3 + 2\,H_2O.$$

Ausserdem durch Kochen der schwefelsauren Diazoverbindungen (s. später) mit Wasser, z. B.

$$(C_6H_5 . N_2)_2SO_4 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5OH + H_2SO_4 + 2\,N_2.$$

Dagegen werden die Chlor-, Brom- oder Jodderivate der aromatischen Verbindungen weder durch Kochen noch durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden in Phenole übergeführt und unterscheiden sich dadurch von den Chloriden etc. der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Umgekehrt lassen alle Phenole durch Einwirkung von Phosphorchlorid das Hydroxyl durch Chlor ersetzen.

In den Phenolen sind die im Benzolkern noch vorhandenen Wasserstoffatome noch leichter austauschbar durch Cl, Br, NO_2, SO_3H etc. als in den aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst.

Phenol, Carbolsäure, $C_6H_5(OH)$, *Acidum carbolicum,* von Runge 1834 entdeckt, kommt im Harn der Pflanzenfresser vor, ist der Hauptbestandteil des schweren Steinkohlenteeröls und wird im Grossen daraus dargestellt. Die zwischen 180°—200° siedenden Anteile des Steinkohlenteers werden mit Natronlauge geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit, in welcher das Phenol gelöst ist, von den aufschwimmenden Oelen getrennt, mit Salzsäure angesäuert und das so wieder abgeschiedene Phenol von der Salzlösung abgehoben und durch Destillation gereinigt.

Es krystallisiert in langen farblosen Nadeln, die bei 42° schmelzen und bei 182° sieden, und besitzt einen unangenehmen, lange haftenden Geruch und brennenden, ätzenden Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 1,065. An der Luft und am Licht färbt es sich, wenn es nicht vollkommen rein ist, allmählich rot. Seine Krystallisation wird durch eine kleine Menge ihm anhaftenden Wassers verhindert. Es löst sich in 15 Teilen Wasser, ist sehr giftig und erzeugt, auf die Haut gebracht, Blasen. Eisenoxydlösungen werden durch Phenol in verdünnter Lösung intensiv violett gefärbt,

und ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol im Sonnenlichte blau gefärbt. Mit Brom versetzt, liefert es selbst in sehr stark verdünnter wässeriger Lösung eine weisse Fällung von Tribromphenol. (Abscheidungsmittel der Carbolsäure aus ihren Lösungen.)

In Kali- und Natronlauge löst sich Phenol leicht auf unter Bildung von Phenolkalium und Phenolnatrium, welche beim Abdampfen ihrer Lösungen als feste Körper zurückbleiben.

Die Alkoholäther des Phenols entstehen beim Erhitzen von Phenolkalium oder Phenolnatrium (d. h. der Lösung von Phenol in der berechneten Menge alkoholischer Kali- oder Natronlauge) mit Alkylhaloïden, z. B. mit Jodmethyl, Bromäthyl etc.

Phenolmethyläther, Anisol, $C_6H_5OCH_3$, farblose, bei 152° siedende Flüssigkeit.

Phenoläthyläther, Phenetol, $C_6H_5OC_2H_5$, siedet bei 172°.

Phenoläther, Phenyloxyd, $C_6H_5OC_6H_5$, aus Diazobenzolsulfat und Phenol darstellbar, ist eine angenehm riechende, bei 28° schmelzende, bei 253° siedende Substanz.

Die Säureester des Phenols entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf Phenol und dessen Alkalisalze.

Phenolschwefelsäure, $C_6H_5.O.SO_3H$, in freiem Zustande nicht bekannt, kommt als Kaliumsalz im Harn vor und kann durch Erwärmen von Phenolkalium mit Kaliumpyrosulfat dargestellt werden. Die freie Säure zerfällt sehr leicht in Phenol und Schwefelsäure.

Phenolacetat, $C_6H_5O.C_2H_3O$, siedet bei 195°.

Phenolcarbonat. Das Natriumsalz, $C_6H_5O.CO_2Na$, entsteht bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium und geht beim Erhitzen unter Druck auf 120—130° in salicylsaures Natrium über.

Durch Einleiten von Chlor in Phenol erhält man die verschiedenen Chlorphenole bis zum Perchlorphenol, C_6Cl_5OH.

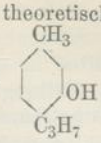
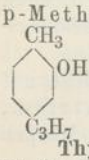
Neben dem Phenol kommen im Steinkohlenteer und im Holzteer auch die Homologen desselben vor. Die vom Toluol sich ableitenden Phenole heissen **Kresole.**

o-**Kresol**, $CH_3.C_6H_4.OH(1.2)$, schmilzt bei 31°, siedet bei 188°.

m-**Kresol**, (1.3), ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, schmilzt bei 4°, siedet bei 200°.

p-**Kresol**, (1.4) schmilzt bei 36°, siedet bei 198°.

Die sechs vom Xylol sich ableitenden Phenole heissen Xylenole, $(CH_3)_2C_6H_3OH$.

Zu erwähnen sind noch die zwei theoretisch möglichen p-Methylisopropylphenole, $C_{10}H_{14}O$:  Thymol,  Carvacrol.

Thymol findet sich neben Cymol, $C_{10}H_{14}$, und Thymen, $C_{10}H_{16}$, im Thymianöl, wird durch Auflösen des Oels in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gewonnen und bildet grosse durchsichtige Krystalle, die bei 44° schmelzen, bei 230° sieden und den Geruch nach Thymian besitzen.

Carvacrol, Cymophenol, ist im Pfefferkrautöl enthalten und entsteht aus dem im Kümmelöl enthaltenen Carvol, $C_{10}H_{14}O$, durch Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure. Es schmilzt bei 0° und siedet bei 236°.

Zweiwertige Phenole.

Die zweiwertigen Phenole können aus den Disulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe oder aus den Phenolsulfosäuren durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd dargestellt werden. Ihre Eigenschaften sind je nach der Stellung der beiden OH zueinander sehr verschieden.

Die Orthoverbindungen, deren Hauptvertreter das Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$ (1. 2), ist, werden durch Eisenchlorid grün gefärbt und bilden leicht Verbindungen, in denen die beiden H der OH durch ein zweiwertiges Radikal ausgetauscht ist, z. B. $C_6H_4 < {O \atop O} > CH_2$, Brenzcatechinmethylenäther, $C_6H_4 < {O \atop O} > CO$, Brenzcatechincarbonat.

Die Metaverbindungen, deren Hauptvertreter das Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ (1. 3) ist, werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt und zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit Phtalsäureanhydrid (s. später) die Fluoresceïne bilden.

Die Paraverbindungen, deren Hauptvertreter das Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$ (1. 4), ist, zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch oxydierende Substanzen leicht unter Verlust von 2 H in **Chinone**, z. B. $C_6H_4O_2$, übergehen.

Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, zuerst durch Destillation von Catechin erhalten, wird durch Schmelzen von o-Chlorphenol oder o-Phenolsulfosäure mit Kali dargestellt, bildet quadratische, in Wasser leicht lösliche Säulen, schmilzt bei 104° und siedet bei 245°. Durch Chlor wird es in Tetrachlorbrenzcatechin, $C_6Cl_4(OH)_2$, in Tetrachlor-o-chinon, $C_6Cl_4O_2$, schliesslich in Hexachlordiketohexen, $C_6Cl_6O_2$, übergeführt.

Der Monomethyläther des Brenzcatechins, **Guajacol**, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, zuerst durch trockene Destillation des Guajakharzes erhalten, ist der Hauptbestandteil des Kreosots. Es ist ein bei 28° schmelzender, bei 205° siedender, schön krystallisierender, eigentümlich riechender Körper, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt wird. Es ist in 50 Teilen Wasser, leicht in Alkalien löslich, da es mit letzteren Salze bildet, und wirkt in alkalischer Lösung stark reduzierend.

Der Dimethyläther des Brenzcatechins, das **Veratrol**, $C_6H_4(OCH_3)_2$, ist ein in Alkalien nicht löslicher, bei 15° schmelzender, bei 205° siedender Körper.

Der Benzoësäureester des Guajacols, $C_6H_4(OCH_3).OC_7H_5O$, ein bei 59° schmelzender Körper, wird unter dem Namen Benzosol zu medizinischen Zwecken verwendet.

Homobrenzcatechin, $CH_3.C_6H_3(OH)_2$, findet sich als Monomethyläther, **Kreosol**, $CH_3.C_6H_3(OCH_3)OH$, im Kreosot (Siedepunkt 221°). Das **Kreosot** ist ein aus dem Buchenholzteer gewonnenes, bei 200—220° siedendes Oel, welches hauptsächlich aus Kresolen, Guajacol und Kreosol besteht und aus dem Buchenholzteer in gleicher Weise dargestellt wird, wie die Carbolsäure aus dem Steinkohlenteer.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$, durch Schmelzen von benzoldisulfosaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd dargestellt, krystallisiert in Tafeln, schmilzt bei 118° und siedet bei 276,5°. An der Luft wird es rot. Durch Eisenchloridlösung wird es tief violett gefärbt.

Von den sechs Dioxytoluolen ist das wichtigste das **Orcin**, $C_6H_3.CH_3.(OH)_2$ 1. 3. 5, welches in vielen Flechten der Gattung *Roccella* und *Lecanora* vorkommt.

Es ist eine mit $1H_2O$ in Prismen krystallisierende Substanz, die bei 107° schmilzt und bei 290° siedet, wird durch Eisenchlorid schwarz-violett gefärbt und färbt sich an der Luft durch teilweise Oxydation rötlich. Wenn es mit Ammoniak übergossen an der Luft stehen bleibt, bildet sich ein roter Farbstoff, Orceïn, eine schwache Säure, die in Alkalien mit Purpurfarbe löslich ist, durch Säuren aber wieder als rotes Pulver gefällt wird. Das Orceïn bildet den Hauptbestandteil 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 rotes Pulver gefällt wird. Es ist das der Lakmus.

Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, wird aus dem Chinon, $C_6H_4O_2$, durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid dargestellt: $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$, bildet bei 169° schmelzende, rhombische Säulen und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Durch den Sauerstoff der Luft und durch alle Oxydationsmittel geht es in Chinon über.

Dreiwertige Phenole.

Die drei Trihydroxylderivate des Benzols sind: Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon.

Pyrogallol, früher Pyrogallussäure genannt, $C_6H_3(OH)_3$ (1. 2. 3), entsteht durch Erhitzen von Gallussäure:

$$C_6H_2(OH)_3.COOH = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Es bildet weisse, glänzende Blättchen von bitterem Geschmack, welche bei 132° schmelzen, und ist leicht in Wasser löslich. Seine wässerige Lösung absorbiert, namentlich wenn Alkali zugegen ist, mit Begierde den Sauerstoff der Luft und wird dadurch zu Oxalsäure und Essigsäure oxydiert. Ebenso reduziert es Silber- und Goldsalze. Es färbt Eisenoxydulsalze schwarzblau, Eisenoxydsalze rot. Seine mit Kalilauge versetzte Lösung wird benutzt, um aus Gasgemengen den Sauerstoff zu entfernen (eudiometrische Analyse). Es findet in der Photographie Anwendung.

Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$ (1. 3. 5), als Spaltungsprodukt aus kompliziert zusammengesetzten Körpern erhalten, entsteht beim Schmelzen von Phenol mit Natriumhydroxyd. Es bildet grosse, farblose, süss schmeckende Krystalle, welche zwei Mol. Krystallwasser enthalten, schmilzt bei 210° und reduziert alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker. Es verhält sich auch wie ein Triketon des Hexamethylens $\begin{array}{c} CO-CH_2-CO \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CO-CH_2 \end{array}$ und bildet z. B. mit Hydroxylamin das Trioxim $C_6H_6(NOH)_3$.

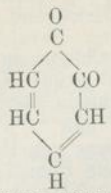
Oxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)_3$ (1. 2. 4), entsteht in geringer Menge beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natriumhydroxyd und bildet bei 133° schmelzende Krystalle.

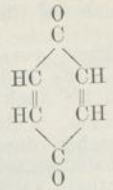
Von weiteren Hydroxylderivaten des Benzols ist namentlich das **Hexaoxybenzol** $C_6(OH)_6$ zu erwähnen, dessen Kaliumsalz $C_6K_6O_6$ bei der Darstellung des Kaliums aus Kaliumcarbonat und Kohle entsteht. Durch Oxydation kann das Hexaoxybenzol in die Verbindungen $C_6(OH)_4O_2$ und $C_6(OH)_2O_4$, schliesslich in $C_6O_6 + 8H_2O$, d. h. in Chinone übergeführt werden.

Chinone.

Als Chinone bezeichnet man eine Anzahl aromatischer Verbindungen, in welchen 2 H der Kohlenwasserstoffe durch 2 O ersetzt sind. Die beiden Sauerstoffatome sind mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, sodass die Chinone als

Doppelketone zu betrachten sind. Es giebt Orthochinone und Parachinone, denen die Konstitution zukommt:


Orthochinon.


Parachinon.

Durch reduzierende Stoffe werden sie unter Anlagerung von Wasserstoff in Hydrochinone übergeführt, andererseits sind sie weiterer Oxydation, jedoch nur unter Spaltung des Moleküls, fähig. Bei der Behandlung mit Hydroxylamin tauschen sie wie die Ketone ein oder beide Sauerstoffatome gegen die Oximidogruppe (N:OH) aus. Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure vereinigen sie sich zu gechlorten und gebromten Hydrochinonen, z. B. $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. Die Parachinone entstehen bei der Oxydation derjenigen zweifach substituierten Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, bei welchen die substituierenden Radikale in der Parastellung sich befinden, z. B. das gewöhnliche Chinon aus p-Dihydroxylbenzol, p.-Diamidobenzol, p-Amidophenol. Endlich vereinigen sich die meist gelb gefärbten Chinone mit den farblosen Hydrochinonen zu tiefgefärbten, wegen ihrer Schwerlöslichkeit sofort sich ausscheidenden Verbindungen, den sogen. Chinhydronen: $C_6H_4O_2 . C_6H_4(OH)_2$.

Vom Benzol und seinen Homologen sind die Orthochinone nur in einzelnen Chlorderivaten bekannt, deshalb bezeichnet man die Parachinone schlechtweg als Chinone.

Chinon, $C_6H_4O_2$, zuerst durch Destillation der Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure dargestellt, entsteht aus dem Hydrochinon durch Oxydation, und aus allen den Körpern, aus welchen Hydrochinon entsteht. Dargestellt wird es durch Oxydation des Anilins mit Chromsäure. Es bildet goldgelbe, bei 116° schmelzende Krystalle, besitzt einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, färbt die Haut braun und wirkt stark giftig. Durch Oxydationsmittel wird es vollständig zerstört (es entsteht Oxalsäure), durch Reduktionsmittel in Hydrochinon übergeführt.

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.

Chloranilsäure, $C_6Cl_2(OH)_2O_2$, entsteht, wenn Chloranil mit Kalilauge erwärmt wird, und bildet rote Krystalle. Sie ist zweibasisch. Chloranilamid, $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$, entsteht, wenn alkoholisches Ammoniak auf Chloranil einwirkt, und bildet rotbraune Nadeln.

Mit Hydrochinon vereinigt sich Chinon zu 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.

Chinonoxim, $C_6H_4O(NOH)$, und Chinondioxim, $C_6H_4(NOH)_2$, entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon. Chinonoxim entsteht auch aus Phenol und salpetriger Säure und hat deshalb auch den Namen Nitrosophenol.

Bei der Oxydation der Paramidophenole mit Chlorkalklösung entstehen die von den Chinonen sich herleitenden Chinonchlorimide, z. B. $C_6H_4O(NCl)$, ebenso entstehen durch Oxydation der Paradiamine mit Chlorkalklösung die Chinondichlorimide, z. B. $C_6H_4(NCl)_2$. Von diesen leicht zersetzlichen Chlorimiden leiten sich ab: 1) die Indophenole, deren einfachster Repräsentant $C_6H_4{<}^{O}_{N.C_6H_4OH}$ ist; 2) die Indoaniline, deren einfachster Repräsentant $C_6H_4{<}^{O}_{N.C_6H_4NH_2}$ ist; 3) die Indamine, $C_6H_4{<}^{NH}_{N.C_6H_4NH_2}$.

Diese drei Farbstoffklassen entstehen durch Einwirkung von Phenolen und Aminen auf Chinonchlorimid, ferner durch Oxydation von p-Amidophenolen bezw. p-Phenylendiamin mit Chlorkalk bei Gegenwart von Phenolen bezw. aromatischen Aminen.

Schwefelhaltige Derivate.

Wie von den Alkoholen der Fettreihe die Mercaptane, so leiten sich von den Phenolen die Thiophenole oder aromatischen Mercaptane her, welche durch Einwirkung von P_2S_5 auf die Phenole dargestellt werden können, meist widerlich riechende Flüssigkeiten sind und schon durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht in die Disulfide sich verwandeln: $2\,C_6H_5SH + O = H_2O + (C_6H_5)_2S_2$.

Von weit grösserer Bedeutung sind die

Sulfosäuren.

Alle aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Derivate liefern mit Schwefelsäure (oder Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure SO_3HCl) sehr leicht Sulfosäuren, z. B. $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5.SO_3H + H_2O$, indem an die Stelle eines oder zweier oder auch dreier H des Benzolkerns die

„Sulfogruppe", SO_3H, tritt. Die so entstehenden Verbindungen sind fast durchgängig in Wasser leicht löslich und schwer krystallisierbar, bilden mit Alkalien leicht lösliche Salze, welche meist durch gesättigte Kochsalzlösung aus ihrer Lösung abgeschieden (ausgesalzen) werden können, und werden beim Schmelzen mit Kalium- und Natriumhydroxyd in schwefligsaures Salz und Phenol:

$$C_6H_5.SO_3Na + NaHO = C_6H_5OH + Na_2SO_3,$$
$$C_6H_4.(SO_3Na)_2 + 2\,NaHO = C_6H_4(OH)_2 + 2\,Na_2SO_3,$$

beim Erhitzen mit Cyankalium in die Cyanide übergeführt:

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5CN + K_2SO_3.$$

Die Salze der Sulfosäuren werden durch Phosphorpentachlorid in Sulfochloride, $R.SO_2Cl$, verwandelt, welche ihrerseits als Säurechloride durch Wasser wieder in die Sulfosäuren zurückverwandelt, durch Ammoniak dagegen in die Sulfonamide, $R.SO_2NH_2$ übergeführt werden können. Da letztere Verbindungen leicht krystallisieren, so werden sie häufig zur Ermittelung der Konstitution der Sulfosäuren dargestellt.

Benzolsulfosäure, $C_6H_4SO_3H$, bildet zerfliessliche, bei 50° schmelzende Tafeln; ihre Salze sind leicht löslich. Das Benzolsulfochlorid, $C_6H_5SO_2Cl$, schmilzt bei 14° und siedet bei 116°; das Benzolsulfamid, $C_6H_5SO_2NH_2$, schmilzt bei 150°.

Benzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Beim Erwärmen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure entsteht hauptsächlich Metabenzoldisulfosäure, daneben wenig Parabenzoldisulfosäure.

Durch Schwefelsäureanhydrid und Chlorsulfonsäure entstehen neben den Sulfosäuren auch die **Sulfone**, $R.SO_2.R$, von denen hier nur zu erwähnen ist das

Benzolsulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$, Sulfobenzid, bei 128° schmelzende, bei 276° destillierende, in Wasser unlösliche Krystalle.

Die Sulfochloride werden durch Zinkstaub reduziert zu den **Sulfinsäuren**, $R.SO_2.H$, welche an der Luft leicht wieder zu Sulfosäuren sich oxydieren und beim Erhitzen mit Wasser in Sulfosäuren und Disulfoxyde, $R.SO_2.SR$, zerfallen.

Benzolsulfinsäure, $C_6H_5.SO_2.H$, schmilzt bei 83°, **Benzoldisulfoxyd**, $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5$, bei 45°.

Phenolsulfosäure, $C_6H_4(OH).SO_3H$. Beim Vermischen von Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen zwei Phenolsulfosäuren (1. 2 und 1. 4). Phenolsulfosaures Zink, *Zincum sulfophenylicum*, $(C_6H_5HSO_4)_2Zn + 7H_2O$, durch Auflösen von Zinkoxyd in der Säure zu erhalten, krystallisiert in

farblosen rhombischen Säulen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und dient als Aetz- und Desinfektionsmittel.

Erwärmt man Phenol mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich Phenoldisulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)_2(OH)$.

Stickstoffhaltige Derivate.

Wir haben bei den Fettkörpern bereits die grosse Mannigfaltigkeit der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen kennen zu lernen Gelegenheit gehabt (S. 83 u. folg.). Die aromatischen Glieder dieser Körperklasse sind sowohl wegen der Leichtigkeit ihrer Herstellung als auch namentlich wegen des hohen gewerblichen Wertes eines grossen Teils derselben von hervorragendster Bedeutung.

Infolge der leichten Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Benzolkerns gegen die verschiedensten Radikale erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf alle aromatischen Substanzen die Nitroverbindungen, $R.NO_2$, welche deshalb auch das Ausgangsmaterial für die meisten anderen stickstoffhaltigen Derivate bilden, und deren Besprechung hier vorangestellt werden soll.

Nitroverbindungen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Verbindungen wird sehr leicht nach der Gleichung $R.H + HNO_3 = RNO_2 + H_2O$ Wasserstoff durch die „Nitrogruppe“, NO_2, ausgetauscht. Je konzentrierter die Salpetersäure ist, um so mehr Wasserstoffatome lassen sich durch NO_2 ersetzen, aber es ist noch nicht gelungen, mehr als 3 H an einen Benzolkern zu binden, während es doch leicht gelingt, sämtliche Benzol-Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom zu ersetzen.

Die Nitrokohlenwasserstoffe sind farblose oder gelblich gefärbte Flüssigkeiten oder feste Stoffe, die in Wasser wenig löslich sind und beim Vorhandensein mehrerer Nitrogruppen beim Erhitzen sich zersetzen. Von grosser Wichtigkeit ist, dass sie leicht reduzierbar sind und dabei schliesslich in Aminoverbindungen übergehen, z. B. $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O$. Dieser Uebergang erfolgt jedoch in mehreren Phasen.

1) Zunächst wird die Nitroverbindung zu einer Nitrosoverbindung reduziert, etwa wie Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht: z. B. $C_6H_5NO_2 + 2\,H = C_6H_5.NO + H_2O$.

2) Die so entstandene Nitrosoverbindung addiert 2 H und geht in ein Hydroxylaminderivat über: z. B.

$$C_6H_5NO + 2\,H = C_6H_5NH.OH.$$

3) Das entstandene Hydroxylaminderivat wird seinerseits durch Wasserstoff in die Aminoverbindung reduziert, z. B. $C_6H_5NH.OH + 2H = C_6H_5NH_2 + H_2O$.

Aber es gelingt nur, durch besondere Vorsichtsmassregeln die beiden Zwischenglieder der Reduktion zu fassen, weil diese nicht nur wenig beständig gegen Reduktionsmittel sind, sondern auch anderweitig sich zersetzen. So kann 4) eine Vereinigung von Nitrosoverbindung mit Hydroxylaminderivat unter Wasseraustritt stattfinden: z. B. $C_6H_5NO + C_6H_5NHOH = C_6H_5.\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{N\!-\!N}.C_6H_5 + H_2O$. Die so entstehende Körperklasse nennt man Azoxyverbindungen.

Oder 5) je zwei Mol. der Hydroxylaminverbindung vereinigen sich unter Wasseraustritt: z. B. $2\,C_6H_5NH.OH = C_6H_5.N{=}N.C_6H_5 + 2\,H_2O$. Die Körperklasse $R.N{=}N.R$ heisst Azoverbindungen.

So sehen wir bereits aus den Nitroverbindungen fünf verschiedene Körperklassen sich bilden. Damit ist die Mannigfaltigkeit der von den Nitroverbindungen sich ableitenden Körperklassen in keiner Weise erschöpft.

Es erzeugt z. B. Salpetersäureanhydrid aus den Aminoverbindungen die sog. Nitramine, $RNH.NO_2$, salpetrige Säure die sehr wichtigen Diazoverbindungen, $RN{=}NOH$, aus welchen wiederum eine ganze Reihe neuer stickstoffhaltiger Körperklassen dargestellt werden kann. Es sollen jedoch diese verschiedenen Klassenreaktionen erst später besprochen werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, stellt man im Grossen durch Einfliessenlassen von Benzol in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure her. Es ist eine schwach gelbliche, nach Bittermandelöl riechende, bei 3 ⁰ erstarrende und bei 205 ⁰ siedende Flüssigkeit, welche als unechtes Bittermandelöl, Mirbanöl, zum Parfümieren von Seifen etc. Verwendung findet. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Anilin.

Dinitrobenzole, $C_6H_4(NO_2)_2$. Beim Erwärmen eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure mit Benzol entsteht haupt-

sächlich Metadinitrolbenzol neben kleinen Mengen der Ortho- und Paraverbindung.

o-$C_6H_4(NO_2)_2$ schmilzt bei 116°, siedet bei 319°
m-$C_6H_4(NO_2)_2$ schmilzt bei 90°, siedet bei 303°
p-$C_6H_4(NO_2)_2$ schmilzt bei 172°, siedet bei 299°.

Trinitrobenzole, $C_6H_3(NO_2)_3$: 1.3.5 schmilzt bei 121°; 1.2.4 bei 57°.

Nitrotoluole, $C_6H_4.CH_3.NO_2$. Beim Nitrieren des Toluols entstehen o-Nitrotoluol (Schmelzpunkt 10°, Siedepunkt 218°) und p-Nitrotoluol (Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 230°); m-Nitrotoluol (Schmelzpunkt 16°, Siedepunkt 230°) ist aus Acettoluidin erhalten worden.

Von den vielen anderen Nitroverbindungen sei nur noch erwähnt, dass die Di- und Trinitroverbindungen der höheren Homologen des Toluols moschusähnlichen Geruch besitzen. Der sogen. künstliche Moschus ist Trinitrotertiärbutyltoluol.

Chlor-, Brom-, Jod-Nitrobenzole und deren Homologen, welche in grosser Zahl dargestellt worden sind, können übergangen werden.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen Mono-, Di- und Trinitroprodukte.

Nitrophenole, $C_6H_4NO_2(OH)$:1.2 ist gelb, mit Wasserdämpfen flüchtig, bei 45° schmelzend und bei 214° siedend; 1.3 ist farblos. bei 96° schmelzend; 1.4 ist farblos, bei 115° schmelzend.

Dinitrophenole, $C_6H_3(NO)_2OH$. α. (1.2.4) schmilzt bei 114°; β. (1.2.6) bei 64°.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ (1.2.4.6), entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Körper (Indigo, Perubalsam, Seide, Wolle), am leichtesten aus Phenol. Sie krystallisiert in blassgelben, glänzenden, geruchlosen und intensiv bitter schmeckenden Blättchen, ist in Wasser löslich, schmilzt bei 122° und verpufft bei raschem Erhitzen. Schwache Reduktionsmittel (Schwefelammonium) verwandeln sie in Dinitroamidophenol (Pikraminsäure), stärkere Reduktionsmittel (Zinn und Salzsäure) in Triaminophenol (Pikramin).

Pikrinsaures Kalium, $C_6H_2(NO_2)_3OK$, ist ein in gelben Nadeln krystallisierender Körper, welcher beim Erhitzen oder durch Schlag heftig explodiert.

Die Pikrinsäure färbt Seide und Wolle gelb. Sie vereinigt sich mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu charakteristischen Verbindungen.

Trinitroresorcin, Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, welches ausser durch Nitrierung des Resorcins auch durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf manche Harze (Galbanum, Ammoniak-

gummi) erhalten werden kann, krystallisiert in gelben, bei 176° schmelzenden Prismen, ist in Wasser schwer löslich, verpufft bei schnellem Erhitzen und verhält sich wie eine starke zweibasische Säure. Es wird als gelber Farbstoff benutzt.

Nitrosoderivate.

Nitrosobenzol, C_6H_5NO. Ausser durch Reduktion des Nitrobenzols auch durch Oxydation des Diazobenzolchlorids erhalten, schmilzt bei 68°.

p-Dinitrosobenzol, $C_6H_4(NO)_2$, und dessen Homologe entstehen durch Oxydation der Chinonoxime.

Hydroxylaminderivate.

Phenylhydroxylamin, C_6H_5NHOH. Durch Reduktion des Nitrobenzols mittels Zinkstaub zu erhalten, bildet bei 71° schmelzende Krystalle. An der Luft oxydiert es sich leicht zu Azoxybenzol. Durch konz. Schwefelsäure wird es in p-Amidophenol übergeführt: $C_6H_5NHOH = C_6H_4(OH)NH_2$.

Amine.

Die aromatischen Amine werden hauptsächlich durch Reduktion der Nitroverbindungen mittels Zink und Salzsäure, Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, oder mittels alkoholischer Lösung von Schwefelammonium dargestellt: $R.NO_2 + 6H = R.NH_2 + 2H_2O$.

Anilin, $C_6H_5NH_2$, zuerst durch Destillation des Indigo erhalten, wird in grossem Massstabe durch Reduktion des Nitrobenzols gewonnen und ist ein schwach gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes, bei 184° siedendes Oel von eigentümlichem Geruch, etwas schwerer als Wasser (spec. Gewicht 1,02), und bei längerem Stehen durch Einwirkung von Luft und Licht sich braun färbend. Als Base verbindet es sich mit Säuren zu Salzen, von welchen das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz zu erwähnen sind. Es verbindet sich ferner auch mit manchen Salzen, z. B. $ZnCl_2.2C_6H_7N$.

Die geringsten Spuren von Anilin werden dadurch erkannt, dass sie mit Chlorkalk eine tiefviolette Färbung, die schnell in schmutzigrot übergeht, erzeugen.

Toluidine, $C_6H_4.CH_3.NH_2$. Die drei Toluidine sieden bei 197—199°, das Paratoluidin ist fest und schmilzt bei 45°; die sechs Xylidine, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, sieden bei 212—226°.

Im Anilin (und seinen Homologen) können die beiden Aminwasserstoffatome leicht durch Alkyle und durch Säurereste ausgetauscht werden. So erhält man durch Erwärmen von Anilin mit Alkylhalogen, z. B. mit CH_3Cl: **Methylanilin**, $C_6H_5NHCH_3$ (bei 190° siedend), **Dimethylanilin**, $C_6H_5N(CH_3)_2$ (bei 192° siedend), und Trimethylphenylammoniumsalz, $C_6H_5.(CH_3)_3Cl$. Man stellt die alkylierten Aniline (und deren Homologe) in grossem Massstabe her, indem man nicht Anilin und Alkylhalogen, sondern salzsaures Anilin und Alkohol miteinander in geschlossenen Gefässen erhitzt:

$$C_6H_5NH_2.HCl + CH_3OH = C_6H_5NHCH_3.HCl + H_2O.$$

Die Alkylaniline sind dem Anilin sehr ähnliche, schwach basische Flüssigkeiten. In geschlossenen Gefässen auf 300° erhitzt, liefern sie, indem das Alkyl seinen Platz mit einem H des Benzolkerns austauscht, primäre Amine: $C_6H_5NHCH_3$ giebt $C_6H_4.CH_3.NH_2$; $C_6H_5N(CH_3)_2$ giebt $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$.

Durch diese Reaktion ist es gelungen, im Anilin nach und nach allen Wasserstoff des Benzolkerns durch Alkyle zu ersetzen.

Aethylanilin (Siedepunkt 206°) und Diäthylanilin (Siedepunkt 213°), Methyl- und Dimethyltoluidin werden wie Methyl- und Dimethylanilin dargestellt und gleichen diesen vollständig.

Von Wichtigkeit ist das verschiedene Verhalten der primären aromatischen Amine und der sekundären und tertiären alkylierten Derivate derselben gegen salpetrige Säure:

Die primären Amine, z. B. Anilin, Toluidin, liefern mit salpetriger Säure Diazoverbindungen, z. B.

$$C_6H_5NH_2.HCl + HNO_2 = C_6H_5N:NCl + 2H_2O.$$

Die sekundären Alkylaniline, z. B. Methylanilin, verhalten sich wie die sekundären Aminbasen der Fettkörper und liefern mit salpetriger Säure die Nitrosamine, z. B. $C_6H_5.N<^{CH_3}_{NO}$, welche zu Hydrazinen reduziert werden können, z. B. $C_6H_5.N(CH)_3.NH_2$.

Die tertiären Alkylaniline, z. B. Dimethylanilin, liefern mit salpetriger Säure Paranitrosoverbindungen, z. B. Nitroso-Dimethylanilin, $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$. Es wird also H des Benzolkerns durch NO ersetzt.

Durch Einwirkung der Dibromide der Kohlenwasserstoffe auf die Amine werden entweder je 1 H des NH_2 in zwei Molekülen, oder beide H in einem Molekül durch den zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest ersetzt. So entstehen durch Aethylenbromid,

$CH_2Br.CH_2Br$, entweder $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, Aethylendiphenyldiamin, oder $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5$, Diaethylendiphenyldiamin; durch Trimethylenbromid entsteht $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$, Trimethylenphenylamin etc.

Durch Einwirkung der Aldehyde entstehen die Alkylidenamine, z. B. $C_6H_5N:CH.CH_3$, Aethylidenanilin [Formaldehyd liefert das polymere Methylenanilin $(CH_2NC_2H_5)_3$].

Erhitzt man die Salze des Anilins oder seiner Homologen mit Fettsäuren, so erhält man Säureamide des Anilins, Anilide, welche auch durch Einwirkung aromatischer Amine auf Säurechloride und Säureester entstehen.

Formanilid, $C_6H_5NH.CHO$, durch Erhitzen von ameisensaurem Anilin dargestellt, schmilzt bei 46° und siedet bei 284°.

Acetanilid, $C_6H_5.NH.COCH_3$, *Antifebrin*, durch Erhitzen von essigsaurem Anilin dargestellt, schmilzt bei 112° und siedet bei 304°.

Methylacetanilid, $C_6H_5N(CH_3).COCH_3$, *Exalgin*, aus essigsaurem Methylanilin bereitet, schmilzt bei 101°.

Aus p-Nitrophenetol, $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$, durch Reduktion darstellbares p-Aminophenetol, $C_6H_4(NH_2).OC_2H_5$, liefert beim Erhitzen mit Essigsäure die Acetylverbindung, $C_6H_4(NHC_2H_3O).OC_2H_5$ (Schmelzpunkt 132°), welche unter der Bezeichnung **Phenacetin** in den Arzneischatz eingeführt worden ist.

Diacetanilid, $C_6H_5N(COCH_3)_2$, aus Acetanilid und Essigsäureanhydrid bereitet, schmilzt bei 37°.

Durch Einwirkung von P_2S_5 auf die Anilide entstehen die Thioanilide, z. B. Thioacetanilid, $C_6H_5NH.CSCH_3$, (Schmelzpunkt 75°).

Phenylglycocoll, $C_6H_5NH.CH_2.CO_2H$, wird durch Einwirkung von Anilin auf Chloressigsäure dargestellt. Es schmilzt bei 127°.

Anilide der Kohlensäure. **Carbanilid, Diphenylharnstoff**, $CO(NHC_6H_5)_2$, (Schmelzp. 235°) und Carbanilamid, **Phenylharnstoff**, $C_6H_5NH.CONH_2$ (Schmelzp. 144°), entstehen aus Anilinsulfat und Kaliumcyanat, ebenso beim Erhitzen von Anilin mit Harnstoff.

Thiocarbanilid, $C_6H_5NH.CS.NHC_6H_5$, durch Digerieren von Anilin mit Schwefelkohlenstoff darstellbar: $(CS_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = CS(NHC_6H_5)_2 + H_2S)$ ist ein in Blättern krystallisierender, bei 144° schmelzender Körper, welcher durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Alkohol den Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und Carbanilid bildet, durch trockenes Quecksilberoxyd unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Carbodiphenylimid, $C(NC_6H_5)_2$ (bei 330° siedendes Oel) übergeführt wird, und mit konzentrierter Salzsäure erhitzt Phenylsenföl liefert: $CS(NHC_6H_5)_2 + HCl = CS.NC_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl$. Durch Ammoniak und Bleioxyd wird das Thiocarbanalid in Diphenylguanidin,

$C_6H_5NH.C(NH).NHC_6H_5$ (Schmelzp. 147°), durch Anilin und Bleioxyd in Triphenylguanidin, $C_6H_5NH.C(NC_6H_5).NHC_6H_5$ (Schmelzp. 143°), übergeführt.

Phenylisocyanat, Carbanil, $C_6H_5N.CO$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf salzsaures Anilin und ist eine heftig riechende, bei 163° siedende Flüssigkeit, welche sich sofort mit Ammoniak, Aminbasen, Säureamiden etc. zu substituierten Harnstoffen vereinigt: $C_6H_5NCO + NH_3 = C_6H_5NH.CO.NH_2$.

Phenylsenföl, Thiocarbanil, C_6H_5NCS, ist eine dem Senföl ähnlich riechende, bei 222° siedende Flüssigkeit.

Wie in der Kohlensäure, $CO(OH)_2$, so können in den zweibasischen Säuren, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc., die beiden OH ersetzt werden entweder durch die zwei einwertigen Radikale $C_6H_5NH^-$ oder den zweiwertigen Rest $C_6H_5N=$, z. B. $CONHC_6H_5.CONHC_6H_5$, Oxanilid (Schmelzp. 245°), $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>NC_6H_5$, Succinanil.

Den Aniliden schliessen sich an die Amidine, welche aus den Nitrilen durch Anilinsalze oder aus den Imidoäthern dargestellt werden können.

Diphenylformamidin, $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5$, zuerst durch Erhitzen von Anilin mit Chloroform erhalten, schmilzt bei 135°.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin darstellbar, ist ein angenehm riechender, bei 54° schmelzender, bei 310° siedender Körper.

Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$, schmilzt bei 127°.

Von den zahlreichen kernsubstituierten Anilinen seien nur die Nitraniline erwähnt (1. 2 schmilzt bei 71°, 1. 3 bei 114°, 1. 4 bei 147°), welche durch teilweise Reduktion der drei Dinitrobenzole gewonnen werden können.

Diamine.

Phenylendiamine, $C_6H_4(NH_2)_2$. 1. 2 schmilzt bei 102°, siedet bei 252°; 1. 3 schmilzt bei 63°, siedet bei 287°; 1. 4 schmilzt bei 147°, siedet bei 267°.

Tolylendiamine, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$. Alle sechs Isomeren sind bekannt.

Die Diamine sind unzersetzt siedende, an der Luft braun werdende, feste, stark basische Verbindungen. Die o-, m- und p-Diamine können leicht voneinander unterschieden werden.

Die Orthodiamine geben sehr leicht unter Abspaltung von Wasser cyklische Kondensationsprodukte, so entstehen 1) aus den acylierten Verbindungen Amidine: $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH.COH' \end{matrix}$

Formyl-o-phenylendiamin giebt $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > CH$, o-Phenylenformamidin oder **Benzimidazol**; $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NHCO\,CH_3 \end{matrix}$, Acetyl-o-phenylendiamin giebt $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C.CH_3$, Phenylenacetamidin oder Methylbenzimidazol etc. 2) Mit Aldehyden liefern sie gleichfalls Amidine, Aldehydine genannt: $C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,CH_3 . CHO$ giebt $C_6H_4 . < \begin{matrix} N . C_2H_5 \\ N \end{matrix} > C . CH_3$, Phenylacetaldehydin. 3) Mit Dicarbonylverbindungen, welche $R\overline{\ }CO . CO\overline{\ }R$ zusammengesetzt sind, liefern sie die **Chinoxaline**, z. B. mit Glyoxal, HCO.COH, Chinoxalin, $C_6H_4 < \begin{matrix} N:CH \\ | \\ N:CH \end{matrix}$, mit Oxalsäure Dioxychinoxalin, $C_6H_4 < \begin{matrix} N:COH \\ | \\ N:COH \end{matrix}$, etc. 4) Durch salpetrige Säure werden sie in **Azimide** übergeführt: $C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = 2\,H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > N$, Azimidobenzol.

Die Metadiamine liefern mit salpetriger Säure braune Farbstoffe.

Die Paradiamine werden durch Oxydationsmittel (z. B. Eisenchlorid) leicht zu Chinonen oxydiert:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + H_2O + O = C_6H_4O_2 + 2\,NH_3.$$

Geschieht diese Oxydation bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so erhält man Farbstoffe des Thiodiphenylamins, $(NH < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > S)$, bei Gegenwart von aromatischen Aminen oder von Phenolen geben die Paradiamine bei der Oxydation sogen. Indamin- bezw. Indophenolfarbstoffe, in höherer Temperatur Safraninfarbstoffe (s. später).

Diazoverbindungen.

Diese für die Herstellung einer grossen Zahl von Farbstoffen gewerblich sehr wichtige Körperklasse entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Salze der aromatischen Aminbasen. Sie zeichnet sich durch ihre grosse Unbeständigkeit und demzufolge auch grosse Reaktionsfähigkeit aus. Ihre Darstellung ist, wenn es sich nicht um Reingewinnung in festem Zustande handelt, äusserst einfach.

Man setzt zu der mit Eis gekühlten, (am besten mit Salzsäure) angesäuerten wässerigen Lösung des Amins eine konzentrierte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrits: $C_6H_5NH_2.HCl + HCl + NaNO_2 = C_6H_5N:NCl + NaCl + 2H_2O$. Die sofort entstehende Diazoverbindung bleibt in Lösung und kann zur Gewinnung anderer Verbindungen, z. B. der Azofarbstoffe direkt verwendet werden. In festem Zustande explodieren die Diazokörper beim Erhitzen oder Daraufschlagen mit grosser Heftigkeit, beim Kochen ihrer Lösungen werden sie unter Stickstoffentwickelung zersetzt.

Beim Erwärmen mit Wasser tauschen sie die beiden Stickstoffatome gegen OH aus und liefern ein Phenol: $C_6H_5.N_2.Cl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl$; beim Kochen mit absolutem Alkohol tauschen sie die beiden N gegen Wasserstoff aus: $C_6H_5.N_2.Cl + C_2H_6O = C_6H_6 + N_2 + HCl + C_2H_4O$; beim Kochen mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, besser aber mit Kupferoxydulsalzen, tauschen sie die beiden N gegen Cl, Br oder J aus. Diese Reaktion lässt sich zur Darstellung einer sehr grossen Zahl von Derivaten benutzen. Man kann demnach mittels der Diazoverbindungen die Amino- bezw. die Nitroverbindungen der aromatischen Stoffe leicht in die Hydroxyl-, Chlor-, Brom-, Cyan- etc. Verbindungen überführen.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrige Säure, so entsteht zuerst Diazobenzolanilid, **Diazoamidobenzol**, $C_6H_5N:N.NHC_6H_5$, bei weiterer Einwirkung oder bei Anwendung von salpetersaurem Anilin entsteht salpetersaures Diazobenzol, $C_6H_5N:N.NO_3$.

$$2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N:N.NHC_6H_5 + 2H_2O$$
$$C_6H_5NH_2.HNO_3 + HNO_2 = C_6H_5N:N.NO_3 + 2H_2O.$$

Die freien Diazoverbindungen sind kaum bekannt, sie sind entweder Hydrate, z. B. $C_6H_5.N{=}N{-}OH$, oder Anhydride, aber meist wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande darstellbar. Sie verbinden sich jedoch mit Säuren und mit Basen, z. B. Diazobenzolchlorid, $C_6H_5N_2Cl$, Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N_2NO_3$, Diazobenzolsulfat, $C_6H_5N_2.HSO_4$, Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2.NHC_6H_5$, Diazobenzolkalium, $C_6H_5N_2OK$, etc. Mit Brom liefern sie ein Perbromid, $C_6H_5.N_2Br_3$, welches durch Ammoniak in sogen. Imid, z. B. Diazobenzolimid, $C_6H_5.N_3$, der Phenylverbindung der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, umgewandelt wird.

Das Diazobenzolkalium, $C_6H_5.N{=}NOK$, geht beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd sehr leicht in das isomere Isodiazobenzolkalium oder Phenylnitrosaminkalium, $C_6H_5.NK{-}NO$, über. Umgekehrt verwandelt sich dieses letztere durch Säure wieder in Diazobenzolsalz. Es scheinen im allgemeinen die beiden Isomeren $R.N{=}NOH$ und $R.NH{-}NO$ nebeneinander existieren zu können,

jedoch in saurer Lösung in die erstere Form (Diazoform), in stark alkalischer Lösung in die zweite Form (Nitrosamin) überzugehen. Es ist jedoch auch möglich, dass das Isodiazobenzolkalium nur stereoïsomer dem Diazobenzolkalium ist, sodass Diazobenzolkalium $C_6H_5.\underset{\underset{KO-N}{\|}}{N}$, Isodiazobenzolkalium $C_6H_5.\underset{\underset{N-OK}{\|}}{N}$ zu schreiben wäre.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfosäuren der Aminbasen entstehen freie Diazokörper folgender Konstitution $C_6H_4\begin{cases}N=N\\SO_2-O\end{cases}$, d. h. salzartige Verbindungen, bei denen das OH des Diazohydrats mit dem H der Sulfogruppe als H_2O ausgetreten ist.

Durch Oxydation wird Diazobenzol in Nitrobenzol, Azobenzol, Nitrosobenzol, C_6H_5NO, und Diazobenzolsäure, $C_6H_5N_2O_2H$, (bei ca. 100° explodierende Blätter) übergeführt.

Diazoamidoverbindungen entstehen ausser durch Einwirkung freier salpetriger Säure auf die alkoholischen Lösungen der freien Aminbasen auch aus den Salzen der Diazoverbindungen durch Amine: 1) $C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 = HCl + C_6H_5N_2.NHC_6H_5$, Diazoamidobenzol; 2) $2\,C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 = 2\,HCl + \begin{matrix}C_6H_5N:N\\C_6H_5N:N\end{matrix}\!>\!NC_6H_5$, Disdiazoamidobenzol.

Diazoamidobenzol bildet goldgelbe, bei 96° schmelzende, bei weiterem Erhitzen explodierende Blättchen.

Die Diazoamidoverbindungen gehen sehr leicht durch selbst geringe Mengen von Salzen der Aminbasen in Amidoazoverbindungen über: $C_6H_5.N_2.NHC_6H_5$ geht über in $C_6H_5N_2.C_6H_4NH_2$.

Azoxyverbindungen.

Azoxyverbindungen entstehen durch Behandeln der Nitroverbindungen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumamalgam. Sie sind gelb oder rot gefärbt und werden durch Reduktion in Amidoverbindungen übergeführt (Azoxybenzol z. B. in Amidobenzol, d. i. Anilin).

Azoxybenzol, $C_6H_5.\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{N}.NC_6H_5$, bildet gelbe, bei 36° schmelzende Nadeln. o-Azoxytoluol schmilzt bei 59°; m-Azoxytoluol bei 38°; p-Azoxytoluol bei 70°.

Azoverbindungen.

Die **Azoverbindungen** unterscheiden sich von den Diazoverbindungen dadurch, dass in ihnen die beiden Stickstoffatome mit aromatischen Radikalen verbunden sind, z. B.

$C_6H_5N_2 . C_6H_5$, Azobenzol, $C_6H_5N_2 . C_6H_4OH$, Oxyazobenzol, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4NH_2$, Amidoazobenzol, $C_6H_5N_2 . C_6H_4CH_3$, Benzolazotoluol etc. Sie sind im Gegensatz zu den Diazoverbindungen sehr beständig und entstehen neben Azoxyverbindungen durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge oder von Natriumamalgam oder von Zinnchlorür und Kalilauge auf Nitroverbindungen, ferner durch Oxydation der Aminoverbindungen mit Chlorkalk, Chromsäure etc., endlich durch Oxydation der Hydrazoverbindungen, und sind gelb oder rot gefärbt, meist ohne Zersetzung destillierbar, werden durch Oxydation in Azoxyverbindungen übergeführt und liefern mit Chlor, Brom, Salpetersäure, Substitutionsprodukte.

In eigentümlicher Reaktion entstehen Azoverbindungen (wie schon erwähnt) auf Zusatz von salzsauren aromatischen Aminbasen zu Diazoamidoverbindungen. Fügt man zu einer Auflösung von Diazoamidobenzol salzsaures Anilin, so bildet sich Amidoazobenzol:

$$C_6H_5N:N.NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N:N.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Es findet demnach die Umsetzung in der Weise statt, dass ein Wasserstoff des Benzolkerns im Anilinmolekül mit dem Atomkomplex NHC_6H_5 zu Anilin sich wieder vereinigt, während der Rest $C_6H_5N:N^{-}$ 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 substituierten Anilinen die Ortho- und Metaderivate diese Reaktion leicht zeigen, schwerer die Paraderivate, da alsdann das bei der Reaktion am leichtesten sich beteiligende Wasserstoffatom bereits durch andere Elemente oder Radikale ausgetauscht ist.

Noch leichter entstehen Azoverbindungen beim Vermischen von Diazoverbindungen mit den Salzen der aromatischen Diaminbasen, wenn die beiden Amidogruppen in der Metastellung sich befinden (z. B. mit salzsaurem m-Phenylendiamin). Die dabei sich bildenden Diamidoazoverbindungen zeichnen sich durch intensive Färbekraft aus, werden daher vielfach als Farbstoffe benutzt und heissen **Chrysoïdine**, z. B.

$$C_6H_5N{=}N.NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)_2 + HNO_3.$$

Endlich bilden sich Azoverbindungen beim Vermischen von Diazoverbindungen mit Phenolen, z. B.

$$C_6H_5N{=}N.Cl + C_6H_5OH = C_6H_5N{=}N.C_6H_4OH + HCl.$$

Von diesen Oxyazoverbindungen sind sehr viele, namentlich die mit den Sulfosäuren der Phenole und der Amidoverbindungen dargestellten, wichtige Farbstoffe, die man mit dem Namen Azofarbstoffe zusammenfasst.

Von den ausserordentlich zahlreichen Azofarbstoffen mögen hier nur einige wenige erwähnt werden.

Amidoazobenzol, Anilingelb, $C_6H_5.N_2.C_6H_4NH_2$, aus Diazobenzol und salzsaurem Anilin dargestellt, bildet bei 127° schmelzende gelbe Nadeln. Das Chlorhydrat (stahlblaue Krystalle) wird als Farbstoff benutzt. Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure entsteht daraus eine Disulfosäure, deren Salze als Echtgelb bezeichnet werden. Wird statt des salzsauren Anilins das salzsaure Dimethylanilin verwendet, so entsteht Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5N_2.C_6H_4N(CH_3)_2$. — Aus p-Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure) und Natriumnitrit erhält man Diazobenzolsulfosäure, welche auf Zusatz von Dimethylanilin in Dimethylamidoazobenzolsulfosäure (Helianthin), $C_6H_4SO_3H.N_2.C_6H_4N(CH_3)_2$, übergeht. Das Anilin kann ersetzt werden durch ein Diamidobenzol, Triamidobenzol etc. und die durch Natriumnitrit daraus darstellbare Diazoverbindung „kombiniert" werden mit irgend einer aromatischen Aminbase oder mit einem Phenol oder mit den Sulfosäuren oder Carbonsäuren dieser beiden Körperklassen. Hat man eine Amidoazoverbindung hergestellt, so kann in vielen Fällen dieselbe mittels Natriumnitrit wiederum diazotiert und die entstandene Diazoverbindung mit einem aromatischen Amin oder einem Phenol „kombiniert" werden. Man erhält so die Dis-azoverbindungen, welche tiefer gefärbte und färbende Stoffe sind. Der einfachste Repräsentant der Disazofarbstoffe würde sein: $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4NH_2$. Es ist selbstverständlich, dass bei manchen Amido-disazofarbstoffen die Diazotierung und Kombinierung sich wiederholen lässt, so dass man zu Tris-azofarbstoffen gelangt etc. Es sind viele derartige komplizierte Azoverbindungen dargestellt worden.

Azobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_5$, schmilzt bei 68°, siedet bei 293°; **Azotoluol**, $C_7H_7.N_2.C_7H_7$, o-Azotoluol schmilzt bei 157°, m-Azotoluol bei 55°, p-Azotoluol bei 143°.

Hydrazoverbindungen.

Hydrazoverbindungen, R.NH.NHR, entstehen durch Reduktion der Azoverbindungen mittels Natriumamalgam. Sie sind farblos, nicht ohne Zersetzung destillierbar und verwandeln sich durch Säuren, indem die beiden Benzolreste sich gegenseitig binden, in mit ihnen isomere Aminbasen des Diphenyls, z. B. $C_6H_5NH.NHC_6H_5 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$.

Diese Umwandlung findet jedoch nur dann statt, wenn das zur NH-Gruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom nicht durch andere Atome oder Radikale ausgetauscht ist.

Hydrazine.

Die aromatischen Hydrazine unterscheiden sich in ähnlicher Weise von den Hydrazoverbindungen, wie die Diazokörper von den Azoverbindungen, in ihnen ist nur das eine N

mit einem aromatischen Radikal verbunden. Sie können sehr leicht durch Reduktion der Diazoverbindungen gewonnen werden. So entsteht aus dem Diazobenzolchlorid durch Zinnchlorür das salzsaure Phenylhydrazin: $C_6H_5N{:}NCl + 4H = C_6H_5NH.NH_2.HCl$, aus Diazobenzolnitrat durch saures schwefligsaures Kalium das phenylhydrazinsulfosaure Kalium, $C_6H_5.NH.NHSO_3K$.

Phenylhydrazin, $C_6H_5NH.NH_2$, ist ein in grossen, farblosen Prismen krystallisierender, bei 23° schmelzender, bei 243° siedender Körper. Das Chlorhydrat, $C_6H_5N_2H_3.HCl$, ist in Salzsäure schwer löslich.

o- und p-Tolylhydrazin schmelzen bei 59° und 61°.

Die Hydrazine reduzieren alkalische Kupfersulfatlösung. Durch Oxydation werden sie in die Diazoverbindungen und deren Zersetzungsprodukte übergeführt.

Die drei an Stickstoff gebundenen H der Hydrazine können sehr leicht durch Alkyle und durch Säurereste ausgetauscht werden. Die grosse Zahl der so erhaltenen Phenylhydrazine kann hier übergangen werden. Beim Erwärmen mit Harnstoff oder durch Zusammenbringen ihrer Salze mit Kaliumcyanat liefern die Hydrazine **Semicarbazide**, z. B. $C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$, Phenylsemicarbazid, d. h. Harnstoffderivate, welche an Stelle eines Amins ein Hydrazin enthalten, und Carbazide, z. B. $CO(NH.NHC_6H_5)_2$ (vergl. S. 111).

Am wichtigsten jedoch ist das Verhalten der Hydrazine gegen Aldehyde und Ketone. Wie die Aminbasen vereinigen sie sich mit allen Gliedern dieser beiden Körperklassen unter Abspaltung von Wasser, z. B. $C_6H_5NH.NH_2 + CH_3.CHO = C_6H_5.NH.N{:}CH.CH_3 + H_2O$. Da hierbei meist schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen entstehen, benutzt man die aromatischen Hydrazine zur Erkennung und Abscheidung von Verbindungen, welche eine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalten. (In gleicher Weise, häufig mit noch besserem Erfolg werden zu demselben Zwecke die Semicarbazide verwendet.) Aber nicht nur die eigentlichen Aldehyde und Ketone, sondern auch Ketonsäuren, wie die Brenztraubensäure, $CH_3.CO.CO_2H$, und Aldehydsäuren, wie die Glyoxylsäure, $CHO.CO_2H$, und die Zuckerarten, $C_6H_{12}O_6$, geben mit Hydrazinen derartige, Hydrazone genannte Verbindungen. Die Hydrazone der Zuckerarten gehen dann in die **Osazone**

über (vergl. S. 170). Mit Acetessigäther vereinigt sich das Phenylhydrazin zunächst zu der Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_2$:

$$C_6H_5N_2H_3 + C_6H_{10}O_3 = C_{12}H_{16}N_2O_2 + H_2O,$$

welche beim Erwärmen unter Abspaltung von Alkohol in die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O$, Phenylmethylpyrazolon, übergeht. Letzteres liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl das Phenyldimethylpyrazolon, $C_{11}H_{12}N_2O$, welches unter dem Namen **Antipyrin** in den Arzneischatz eingeführt worden ist.

Die Konstitution des Phenylmethylpyrazolons ist $C_6H_5.N\begin{cases}N{=}C.CH_3\\ CO{-}CH_2\end{cases}$, die des Antipyrins $C_6H_5.N\begin{cases}N(CH_3){-}C.CH_3\\ CO{-}\!\!-\!\!CH\end{cases}$.

Das Antipyrin bildet bei 113° schmelzende Blättchen, die leicht in Wasser sich lösen.

Cyanide.

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 von den aromatischen Verbindungen zwei Cyanderivate her, z. B. Cyanbenzol oder Benzonitril, $C_6H_5{-}CN$, und Isocyanbenzol, $C_6H_5{-}NC$. Durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien werden die Cyanide in Ammoniak und aromatische Säuren, die Isocyanide in Ameisensäure und aromatische Aminbasen zersetzt, z. B. $C_6H_5.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH_3$; $C_6H_5NC + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + CH_2O_2$ (vergl. S. 104).

Cyanbenzol, Benzonitril, C_6H_5CN, durch Destillation von Benzamid (s. später) mit Phosphorsäureanhydrid oder durch Erhitzen von Benzoësäure, C_6H_5COOH, mit Sulfocyankalium, endlich durch Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine kochende, durch Vermischen von Kupfersulfat und Cyankalium dargestellte Kupfercyanürlösung, zu erhalten, ist eine nach bitteren Mandeln riechende, bei 191° siedende, farblose Flüssigkeit. Mit Alkoholen und Salzsäuregas verbindet es sich zu salzsauren Benzenylimidoäthern (Benzimidoestern), z. B. $C_6H_5C(NH).OC_2H_5.HCl$, mit Hydroxylamin zu Benzenylamidoxim, $C_6H_5.C(NOH)NH_2$.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzimidoester erhält man **Benzamidin**, $C_6H_5C(NH)NH_2$, eine stark basische Substanz, welche beim Erwärmen Ammoniak abspaltet und in **Kyaphenin**, $C_6H_5.C\begin{cases}N{=}C\begin{cases}C_6H_5\\ N\end{cases}\\ N{-}C\begin{cases}N\\ C_6H_5\end{cases}\end{cases}$, übergeht, durch Acetessigester und die anderen β-Ketonsäureester in **Oxyprimidine**, z. B. $C_6H_5.C\begin{cases}N{=}C\begin{cases}CH_3\\ CH\end{cases}\\ N{-}C\begin{cases}CH\\ OH\end{cases}\end{cases}$, verwandelt wird.

Isocyanbenzol, Phenylcarbylamin, $C_6H_5.NC$, durch Digerieren von Anilin mit Chloroform unter Zusatz von Kaliumhydroxyd

dargestellt: $C_6H_5NH_2 + CCl_3H = C_6H_5{-}NC + 3HCl$, ist eine höchst widerlich riechende, bei 167° unter teilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Ueber die Darstellung aromatischer Phosphorverbindungen sei folgendes hervorgehoben:

Durch Einwirkung von PCl_3 auf Benzol in hoher Temperatur erhält man unter HCl-Abspaltung die Verbindung $C_6H_5PCl_2$ Phosphenylchlorid, welches durch Wasser zu phosphenyliger Säure, $C_6H_5PH_2O_2$, zersetzt wird. Es vereinigt sich mit Chlor direkt zu Phosphenyltetrachlorid, $C_6H_5PCl_4$, das seinerseits durch wenig Wasser zu Phosphenyloxychlorid, $C_6H_5POCl_2$, durch viel Wasser zu Phosphenylsäure, $C_6H_5PO_3H_2$, zersetzt wird. Die Phosphenylsäure oder Phenylphosphinsäure entspricht der Methylphosphinsäure (vergl. S. 115), wie auch das Phosphenylchlorid dem Methylphosphin entspricht, nur dass der Wasserstoff desselben durch Chlor ausgetauscht ist.

Phenylphosphin, $C_6H_5PH_2$, ist aus dem Phosphenylchlorid mittels Jodwasserstoffgas zu erhalten.

Von Metallderivaten ist das Quecksilberphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol darstellbar ist, zu erwähnen. Es ist eine bei 120° schmelzende Substanz, welche leicht das Hg gegen andere Gruppen auszutauschen vermag.

Aromatische Alkohole, Aldehyde, Säuren.

Bisher sind nur solche Benzolderivate beschrieben worden, welche Wasserstoff des Benzolkerns durch andere Atome oder Radikale ersetzt enthalten. Von noch höherer Bedeutung sind jedoch zahlreiche Verbindungen, bei denen Wasserstoff der Seitenketten durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ausgetauscht sind. Hierbei entstehen Verbindungen, welche vollkommen die Charaktereigenschaften der entsprechenden Körperklassen der Fettkörper besitzen. So entstehen durch Eintritt von Hydroxyl für Wasserstoff in den Seitenketten aromatischer Verbindungen Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, durch den Eintritt von Chlor Chloride, die schon durch die Leichtigkeit, mit welcher das Chlor wieder durch andere Radikale ersetzbar ist, sich wesentlich unterscheiden von den mit ihnen gleichzusammengesetzten Verbindungen, welche das Chlor im Benzolkern enthalten. Selbstverständlich kann gleichzeitig Wasserstoff des Benzolkernes und Wasserstoff der Seitenketten durch irgend welche Radikale vertreten sein.

Die aromatischen **Alkohole**, d. h. diejenigen Verbindungen, welche an einem Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Hydroxyl enthalten, können aus ihren Chloriden dargestellt werden: $C_6H_5.CH_2Cl + H_2O = C_6H_5.CH_2OH + HCl$. Ausserdem können sie durch Reduktion der ihnen entsprechenden Aldehyde oder Ketone und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die ihnen entsprechenden Amine erhalten werden.

Benzylalkohol, $C_6H_5CH_2OH$, aus Benzylchlorid oder Benzaldehyd darstellbar, kommt frei oder als Ester in manchen ätherischen Oelen vor. Er ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 207° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird er zu Benzaldehyd (Bittermandelöl) oxydiert, durch Borsäureanhydrid in Benzyläther übergeführt: $2C_7H_7.OH = C_7H_7.O.C_7H_7 + H_2O$.

Dem Benzylalkohol sind isomer die drei Cresole $C_6H_4(OH).CH_3$ und das Anisol $C_6H_5OCH_3$.

Die von den drei Xylolen etc. sich ableitenden Alkohole, z. B. $C_6H_4.CH_3.CH_2OH$ etc., können übergangen werden.

Phenyläthylalkohole. α: $C_6H_5.CHOH.CH_3$ siedet bei 203°; β: $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$ bei 219°.

Von den verschiedenen Phenylpropylalkoholen sei nur Hydrozimtalkohol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2OH$ (Siedepunkt 235°), erwähnt.

Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol darstellbar, ist eine bei 176° siedende Flüssigkeit. In ihm kann das Chlor leicht durch irgend welche Radikale ausgetauscht werden. Beim Erhitzen mit Wasser geht es in Benzylalkohol, beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd, C_6H_5CHO, und Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$, über. Durch Kaliumsulfhydrat wird es in Benzylsulfhydrat, $C_6H_5CH_2SH$ (Siedepunkt 194°), durch Natrium in Dibenzyl, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (bei 52° schmelzend, bei 284° siedend), durch Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol in Diphenylmethan, $C_6H_5CH_2.C_6H_5$ (bei 26° schmelzend, bei 261° siedend), durch Ammoniak in **Benzylamin**, $C_6H_5CH_2NH_2$ (bei 187° siedende, in Wasser leicht lösliche, stark basische Flüssigkeit), in **Dibenzylamin**, $(C_6H_5CH_2)_2NH$ (bei 300° siedende Flüssigkeit), und in **Tribenzylamin**, $(C_6H_5CH_2)_3N$ (bei 91° schmelzende Krystalle), durch Cyankalium in Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$ (Siedepunkt 232°), verwandelt. So sind aus dem Benzylchlorid in sehr grosser Zahl die verschiedenartigsten Verbindungen gewonnen worden.

Leitet man Chlor in siedendes Toluol ein, so entsteht zunächst Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, dann **Benzalchlorid**, $C_6H_5CHCl_2$ (Siedepunkt 213°), endlich **Benzotrichlorid**, $C_6H_5CCl_3$ (Siedepunkt 213°). Alle drei werden schon durch Erhitzen mit Wasser zersetzt, und zwar liefert hierbei das Benzylchlorid den Benzyl-

alkohol, das Benzalchlorid den Benzaldehyd und das Benzotrichlorid die Benzoësäure.

Die zahlreichen aromatischen Alkohole, in denen im Benzolkern noch Wasserstoff durch Chlor, Brom, die Nitro- oder Sulfogruppe ersetzt ist und die stets in mehreren Isomeren existieren, können übergangen werden.

Die aromatischen **Aldehyde** kommen zum Teil in der Natur entweder frei oder in leicht zersetzlichen, komplizierten Verbindungen (hauptsächlich als Glycoside) vor. Sie können ausser durch Oxydation der Alkohole und der diesen entsprechenden Chloride auch aus den Kohlenwasserstoffen durch Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, dargestellt werden. Sie sind meist angenehm riechende Flüssigkeiten, welche sich leicht zu Säuren oxydieren lassen und durch Kalilauge zu Alkoholen und Säuren zersetzt werden: $2\,C_6H_5CHO + KOH = C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COOK$. Sie verhalten sich im allgemeinen wie die Aldehyde der Fettkörper, vereinigen sich leicht mit anderen Aldehyden, mit Ketonen, Säuren, unter Austritt von Wasser, z. B. $C_6H_5CHO + CH_3.CHO = H_2O + C_6H_5.CH{=}CH.CHO$ (Zimtaldehyd) und werden durch Cyankalium in eigentümlicher Weise polymerisiert, z. B. $2\,C_6H_5CHO = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ (Benzoïn).

Benzaldehyd, Bittermandelöl, $C_6H_5.CHO$ oder C_7H_6O, entsteht durch Zersetzung des in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalins, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, eines Glycosids, welches durch Wasser in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl zerfällt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + CNH + C_7H_6O.$$

Es wird durch Zersetzung des Benzalchlorids durch Schwefelsäure, oder durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Bleinitrat und Wasser dargestellt und ist eine farblose, stark lichtbrechende, nach bitteren Mandeln riechende, brennend schmeckende, bei 180° siedende Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisierenden Verbindungen, mit Blausäure zu dem Cyanhydrin, $C_6H_5.CHOH.CN$ (Mandelsäurenitril), geht durch oxydierende Mittel in Benzoësäure, durch Reduktionsmittel in Benzylalkohol über, durch Schwefelwasserstoff in geschwefelten Benzaldehyd, C_7H_6S etc. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Benzalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, verwandelt.

Durch Hydroxylamin wird es in ein bei 35° schmelzendes **α-Benzaldoxim,** $C_6H_5.CH.NOH$, übergeführt, welches durch Säuren in bei 125° schmelzendes **β-Benzaldoxim,** $C_6H_5.CHNOH$, umgewandelt wird.

Lässt man Benzaldehyd mit Cyankalium vermischt einige Zeit stehen, so verwandelt es sich in **Benzoïn**, $C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O = C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5$, welches in farblosen und geruchlosen, bei 137° schmelzenden Prismen krystallisiert und durch Oxydation in **Benzil**, $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ (Dibenzoyl) (bei 90° schmelzende gelbe Prismen) übergeführt wird, das seinerseits durch alkoholische Kalilösung in Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3 = (C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$, übergeht.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure geht das Bittermandelöl in sein Pinakon S. 121), $C_6H_5.CH(OH).CH(OH)C_6H_5$, über. Dasselbe bildet sich in zwei Modifikationen: **Hydrobenzoïn** (bei 124° schmelzend) und **Isohydrobenzoïn** (bei 119° schmelzend), weil in ihm zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind.

Durch Ammoniak wird das Bittermandelöl in **Hydrobenzamid**, $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$, (bei 110° schmelzende Octaëder) übergeführt, welches beim Kochen mit Alkalien in das isomere stark basische **Amarin**, $\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH.N \end{array}\!\!>\!\!C.C_6H_5$ (bei 113° schmelzende Prismen) und bei der Destillation oder durch Oxydation in Lophin $C_{21}H_{16}N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.C{-}NH \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5.C{-}N \end{array}\!\!>\!\!C.C_6H_5$ (bei 270° schmelzende Nadeln) übergeht.

Das Bittermandelöl vereinigt sich mit Blausäure zu dem Nitril der Phenylglycolsäure oder Mandelsäure, $C_6H_5CH(OH).CN$, welches durch Ammoniak leicht in das Nitril der Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5.CH(NH_2).CN$ übergeht. Beide Nitrile können durch Salzsäure in Phenylglycolsäure, $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$, bez. Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5.CH(NH_2)CO_2H$, übergeführt werden.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl entsteht durch Aneinanderlagerung zweier von Sauerstoff befreiter Molekülreste das **Stilben** (Diphenyläthylen), $C_{14}H_{12} = C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$, (bei 120° schmelzende Blättchen).

Nitrobenzaldehyde, $C_6H_4NO_2.CHO$. Die Orthoverbindung, am besten durch Oxydation der o-Nitrozimtsäure zu erhalten, bildet bei 46° schmelzende Nadeln. Bei Gegenwart von Natronlauge vereinigt sie sich mit Aceton zunächst zu $C_6H_4NO_2.CHOH.CH_2.CO.CH_3$, das aber sofort unter Abspaltung von Essigsäure in Indigblau übergeht. Die Metaverbindung entsteht bei direkter Nitrierung des Benzaldehyds und schmilzt bei 58°. Die Paraverbindung wird durch Kochen von p-Nitrobenzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat erhalten und schmilzt bei 106°.

Durch Reduktion erhält man aus den drei Nitrobenzaldehyden die entsprechenden **Amidobenzaldehyde**, $C_6H_4NH_2.CHO$. Die Orthoverbindung, bei 40° schmelzende Blättchen, zeichnet sich dadurch aus, dass ihre mit Aldehyden, Ketonen und Säuren entstehenden Kondensationsprodukte unter Wasserabspaltung sich in

Chinolinderivate verwandeln. So bildet sich mit Acetaldehyd zunächst $C_6H_4NH_2.CH{=}CH.CHO$, welches sofort in H_2O und $C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ N{=}CH\end{cases}$, Chinolin, sich umsetzt.

Von den sehr zahlreichen homologen Aldehyden sei nur noch erwähnt:

Isopropylbenzaldehyd, **Cuminol**, $C_9H_{10}O = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.CHO$, im Römisch Kümmelöl *(Cuminum cyminum)* und im Oel des Wasserschierlings *(Cicuta virosa)* vorkommend, siedet bei 235°.

Den aromatischen Aldehyden entsprechen die Oxydationsprodukte der sekundären aromatischen Alkohole, die **Ketone**, deren wichtigstes das Phenylmethylketon oder Acetophenon, $C_6H_5.COCH_3$, ist. Sie entstehen ausser durch die früher (S. 57) beschriebenen Reaktionen namentlich durch Einwirkung von Säurechloriden auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid: $C_6H_6 + CH_3COCl = HCl + C_6H_5.COCH_3$. Ketone mit zwei Benzolresten entstehen auch, wenn eine Säure und ein Kohlenwasserstoff, die beide der aromatischen Reihe angehören, mit Phosphorsäureanhydrid, welches Wasser entziehend wirkt, erhitzt werden: $C_6H_5COOH + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O$.

Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$, krystallisiert in grossen Blättern, schmilzt bei 20°, siedet bei 202° und liefert mit Hydroxylamin bei 59° schmelzendes Acetophenonoxim, $C_6H_5.C(NOH).CH_3$.

Diphenylketon, Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$, ist ein in Prismen krystallisierender, bei 49° schmelzender und bei 295° siedender Körper, der durch rauchende Salpetersäure in Dinitrobenzophenon, durch naszierenden Wasserstoff in einen sekundären Alkohol, Benzhydrol, $(C_6H_5)_2{:}CHOH$, verwandelt wird.

Die aromatischen **Säuren** entstehen bei der Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe und aller Benzolderivate, welche Seitenketten enthalten. Wie bereits (S. 190) erwähnt, wird bei der Oxydation jede Seitenkette schliesslich in Carboxyl, COOH, übergeführt, so dass z. B. $C_6H_5CH_3$ (Toluol) und $C_6H_5.C_3H_7$ (Propylbenzol) dieselbe Monocarbonsäure, C_6H_5COOH, (Benzoësäure) liefern, während die drei dem Propylbenzol isomeren Methyläthylbenzole ($C_6H_4.CH_3.C_2H_5$) die drei entsprechenden Dicarbonsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und die drei ebenso zusammengesetzten Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_3$, die drei Tricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$, liefern. Ausserdem können diese Säuren nach den verschiedenen

(S. 70 u. f.) erwähnten Methoden gewonnen werden. Sie kommen vielfach frei oder als Ester in vielen Harzen, Balsamen u. s. w. vor. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass, wenn mehrere Seitenketten am Benzol sich befinden, bei der Oxydation nicht sämtliche gleichzeitig zu Carboxyl oxydiert werden, sondern dass eine Seitenkette nach der anderen in Carboxyl übergeführt werden kann.

Die in den aromatischen Säuren noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolkerns sind meist sehr leicht des Austausches durch Chlor, Brom, Jod, die Nitrogruppe, die Sulfogruppe u. s. w. fähig.

Benzoësäure, C_6H_5COOH, kommt im Benzoëharz, im Peru- und Tolubalsam, im Drachenblut vor und entsteht bei der Oxydation aller Benzolderivate, welche an Stelle eines H des Benzols eine Seitenkette enthalten.

Sie wird gewöhnlich entweder durch Erhitzen des Benzoëharzes dargestellt, wobei sie sublimiert (Darstellungsweise der offizinellen Benzoësäure), oder durch Zersetzung der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure (s. S. 222), welche beim Kochen mit Säuren in Glycocoll und Benzoësäure zerfällt, oder endlich durch Erhitzen von Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, mit Wasser.

Sie bildet farblose, dünne, glänzende Blättchen von schwach aromatischem Geruch und saurem Geschmack, schmilzt bei 120°, siedet bei 249°, sublimiert jedoch schon unterhalb 100° und ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich.

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 kohlensaures Salz, $C_6H_5.COONa + NaHO = C_6H_6 + Na_2CO_3$.

Wird hingegen ein benzoësaures Salz für sich der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht Diphenylketon (wie aus einem essigsauren Salz Aceton entsteht):

$$\begin{matrix} C_6H_5-COONa \\ + C_6H_5-COONa \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!> CO + Na_2CO_3.$$

Die Ester der Benzoësäure entstehen durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in irgend einem Alkohol. Ester mit Phenolen werden durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Phenole oder von Phosphorchlorid auf ein Gemisch von Säure und Phenol erhalten.

Der Methylester siedet bei 199°; die Aethylester bei 213°, der Phenolester, $C_6H_5.COOC_6H_5$, schmilzt bei 66°.

Durch Erwärmen von Benzoësäure mit Phosphorpentachlorid entsteht

Benzoylchlorid, C_6H_5COCl. Farblose, heftig riechende, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 199° siedet und mit Wasser allmählich zu Benzoësäure und Salzsäure sich zersetzt.

Es tauscht sein Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen leicht aus, so liefert es mit Kaliumjodid Benzoyljodid, $C_6H_5{-}COJ$; mit Kaliumcyanid Benzoylcyanid, $C_6H_5{-}COCN$.

Mit benzoësaurem Natrium erzeugt Benzoylchlorid Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5.CO)_2O$, farblose prismatische Krystalle, welche bei 42° schmelzen, bei 350° sieden und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Vermischt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natrium mit dem Natriumsalz einer anderen organischen Säure, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B. mit essigsaurem Natrium: Benzoylessigsäureanhydrid, $C_6H_5.CO.O.CO.CH_3$.

Durch Ammoniak und Aminbasen werden aus Benzoylchlorid oder Benzoësäureestern Benzamid und benzoylierte Aminverbindungen gewonnen.

Benzamid, $C_6H_5CONH_2$, schmilzt bei 130°, siedet bei 288°.

Dibenzamid, $(C_6H_5CO)_2NH$, schmilzt bei 148°, **Tribenzamid** bei 202°.

Benzanilid, $C_6H_5CO.NHC_6H_5$, aus Benzoylchlorid und Anilin darstellbar, schmilzt bei 163°.

Hippursäure, Benzoylglycocoll, $C_6H_5CO.NHCH_2CO_2H$, kommt in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser vor, daher der Name (ἵππος Pferd, οὖρον Harn). Benzoësäure und Zimtsäure gehen im Tierkörper vollständig in Hippursäure über. Sie krystallisiert in dicken Nadeln, schmilzt bei 187°, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ist schwer löslich in Wasser, bildet aber leicht lösliche Salze. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycocoll und Benzoësäure:

$$(C_6H_5CO).NH.CH_2.CO_2H + H_2O = NH_2.CH_2.COOH + C_6H_5COOH.$$

Sie kann auch aus Benzoylchlorid und Glycocoll dargestellt werden: $C_6H_5COCl + NH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_5CO.NHCH_2.CO_2H + HCl$.

Durch salpetrige Säure wird NH durch O ersetzt, es entsteht Benzoylglycolsäure, $C_6H_5CO.O.CH_2CO_2H$ oder $C_9H_8O_4$, also Glycolsäure, in welcher der alkoholische Wasserstoff durch Benzol vertreten ist. Hippursäureester, $C_6H_5CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$,

(Schmelzpunkt 60°) und aus diesem Hippuramid, $C_6H_5CO.NHCH_2.CONH_2$, das Hippurhydrazin, $C_6H_5.CONH.CH_2.CONHNH_2$, etc. sind ebenfalls leicht darstellbar.

Von den im Benzolkern halogenisierten Benzoësäuren seien erwähnt die drei **Fluorbenzoësäuren**, welche bei 117°, 123°, 182° schmelzen, die drei **Chlorbenzoësäuren**, welche bei 137°, 152°, 237° schmelzen, die drei **Brombenzoësäuren** (Schmelzpunkt 150°, 155°, 251°) und die drei **Jodbenzoësäuren** (Schmelzpunkt 162°, 187°, 265°).

Nitrobenzoësäuren, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzoësäure entsteht hauptsächlich die Metanitrobenzoësäure, die anderen beiden in untergeordneter Menge. Die Metaverbindung schmilzt bei 141°; die Orthoverbindung, am besten durch Oxydation des Orthonitrotoluols zu erhalten, schmilzt bei 147°; die Paraverbindung, durch Oxydation des p-Nitrotoluols zu erhalten, schmilzt bei 238°.

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, gehen die Nitrobenzoësäuren über in Azoxybenzoësäuren, $C_6H_4(CO_2H).N_2O.C_6H_4(CO_2H)$. Natriumamalgam verwandelt die Nitrobenzoësäuren in Azobenzoësäuren, $C_6H_4(CO_2H).N_2.C_6H_4(CO_2H)$, welche durch weitere Reduktionsmittel in Hydrazobenzoësäuren, $C_6H_4(CO_2H).NH.NH.C_6H_4(CO_2H)$, übergehen, die durch Silberoxyd wieder in die Azoverbindungen übergeführt werden können.

Amidobenzoësäuren, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$. Durch Reduktion der Nitrobenzoësäuren zu erhalten, besitzen sowohl basischen als auch sauren Charakter und vereinigen sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen zu Salzen.

Orthoamidobenzoësäure, **Anthranilsäure**, entsteht auch durch Erhitzen von Indigblau mit Kaliumhydroxyd und Braunstein, krystallisiert in glänzenden, gelblichen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schmilzt bei 144° und sublimiert unzersetzt. Rasch erhitzt, zerfällt sie zu Anilin und Kohlensäure: $C_6H_4(NH_2)CO_2H = C_6H_5NH_2 + CO_2$. Auch ihr inneres Anhydrid, Anthranil, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}\right.$ (bei ca. 215° siedendes Oel), ist bekannt. Ihr Methylester kommt im Neroliöl vor.

Metamidobenzoësäure schmilzt bei 173°. **Paramidobenzoësäure** oder **Amidodracylsäure** schmilzt bei 186°.

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure werden die Amidobenzoësäuren in Diazoverbindungen übergeführt.

Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid geben **m-Sulfobenzoësäure**, $C_6H_4.SO_3H.CO_2H$, zerfliessliche, leicht zersetzbare Verbindung, welche zweibasisch ist und zwei Reihen von Salzen bildet, von denen das schön krystallisierende saure Bariumsalz erwähnenswert ist. Alle drei Sulfobenzoësäuren werden durch

Oxydation der drei Toluolsulfosäuren erhalten. In ihnen können ein oder beide OH gegen Cl ausgetauscht und $C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\COCl\end{matrix}\right.$, Sulfobenzoylchlorid, und $C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2Cl\\COCl\end{matrix}\right.$, Sulfobenzoylbichlorid, erhalten werden, welche ihrerseits mit Ammoniak das Cl gegen NH_2 wiederum austauschen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\CONH_2\end{matrix}\right.$, Sulfobenzaminsäure, und $C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2NH_2\\CONH_2\end{matrix}\right.$, Sulfobenzamid.

Aus der Orthosulfobenzoësäure erhält man nur schwierig die Sulfobenzaminsäure, weil diese schon bei schwachem Erwärmen Wasser abspaltet und in $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>NH$, Benzoësulfinid, übergeht. Das Benzoësulfinid ist eine intensiv süss schmeckende, bei 220° schmelzende Substanz, welche unter dem Namen **Saccharin***) in den Handel kommt. Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkalien, in Alkohol und Aether löslich.

Von Homologen der Benzoësäure seien erwähnt die drei

Toluylsäuren, $C_6H_4.CH_3.CO_2H$, durch gemässigte Oxydation der drei Xylole zu gewinnen (Schmelzpunkt 102°, 110°, 180°), und die **Phenylessigsäure**, $C_6H_5CH_2CO_2H$ (Schmelzpunkt 76°), durch Verseifung des Benzylcyanids, $C_6H_5CH_2CN$, darstellbar. An diese reiht sich an die Phenylglycolsäure oder **Mandelsäure**, $C_6H_5CHOH.CO_2H$, bei 115° schmelzend, welche durch Vereinigung von Benzaldehyd und Blausäure zu $C_6H_5.CHOH.CN$ und Zersetzen dieses Cyanhydrins mit Salzsäure dargestellt, und durch Oxydation in bei 66° schmelzende **Phenylglyoxylsäure**, $C_6H_5.CO.CO_2H$, übergeführt wird.

Phenylpropionsäuren: 1) Hydratropasäure, $C_6H_5CH<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$, bei 265° siedende Flüssigkeit, 2) Hydrozimtsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$, bei 47° schmelzend; beide durch Reduktion (aus der Atropasäure bezw. Zimtsäure) darstellbar. An die Phenylpropionsäure reiht sich an die **Benzoylessigsäure**, $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$, deren Ester durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf ein Gemisch von Benzoësäureester und Essigester entsteht und in gleicher Weise wie Acetessigester zu den verschiedensten Synthesen Verwendung gefunden hat.

Von grosser Wichtigkeit ist eine Anzahl von aromatischen Alkoholen, Aldehyden und Säuren, welche gleichzeitig im Benzolkern Hydroxyl enthalten, also auch Phenole sind: z. B. $C_6H_4(OH).CH_2OH$ Oxybenzylalkohol, $C_6H_4(OH).CHO$ Oxybenzaldehyd, $C_6H_4(OH).CO_2H$ Oxybenzoësäure. Sie kommen

*) Mit dem Namen „Saccharin" war bereits früher eine ganz andere aus Zucker erhaltene Verbindung der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ belegt worden (vergl. S. 175).

zum Teil in der Natur vor und können auf mannigfache Weise dargestellt werden: 1) aus den aromatischen Alkoholen, Aldehyden oder Säuren durch Ueberführung in die Nitroderivate, welche durch Reduktion in die Amidoderivate verwandelt werden. Diese können dann durch salpetrige Säure in die Diazoverbindungen und letztere durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die Hydroxylverbindungen übergeführt werden; 2) können sie aus den betreffenden Phenolen dargestellt werden, und zwar die Alkohole durch Einwirkung von Formaldehyd und Natronlauge auf die Phenole: z. B. $C_6H_5OH + CH_2O = C_6H_4(OH).CH_2OH$; die Aldehyde durch Einwirkung von nascierender Ameisensäure, d. h. entweder von Chloroform auf eine mit 4 Mol. Alkali versetzte Lösung eines Phenols: $C_6H_5OH + 4NaOH + CHCl_3 = C_6H_4(ONa).CHO + 3\,NaCl + 3\,H_2O$, oder durch Einwirkung von Salzsäure auf eine mit Blausäure versetzte Lösung eines Phenols. Hierbei bildet sich zunächst das salzsaure Imin des Aldehyds, welches leicht durch Wasser in Ammoniak und den Aldehyd zerlegt wird:

$$C_6H_5OH + CHN + HCl = C_6H_4(OH).CH{=}NH.HCl$$
$$C_6H_4(OH).CH{=}NH.HCl + H_2O = C_6H_4(OH).CHO + NH_4Cl.$$

Diese Reaktion verläuft bei den einwertigen Phenolen am besten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, bei mehrwertigen Phenolen bei Gegenwart von Chlorzink.

Die Säuren endlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Kalium- oder Natriumsalz eines Phenols oder von Kaliumbicarbonat auf ein Phenol: $C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4OH.CO_2Na$.

Bei diesen Reaktionen entstehen nur Verbindungen, welche die Seitenkette in Ortho- und Parastellung zum Hydroxyl enthalten.

Orthooxybenzylalkohol, Salicylalkohol, Saligenin, $C_7H_8O_2 = C_6H_4(OH).CH_2OH$, entsteht auch durch Fermente aus dem Salicin, einem in der Weidenrinde vorkommenden Glycosid, $C_{13}H_{18}O_7$; $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$.

Es krystallisiert in bei 82° schmelzenden Tafeln, 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, $C_7H_6O_2 = C_6H_4(OH).CHO$, kommt in der *Spiraea ulmaria* vor, entsteht aus dem Salicin durch

Oxydationsmittel und neben Paroxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung.

Es ist eine nach Bittermandelöl riechende, bei 196° siedende, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche schwach saure Eigenschaften besitzt, doch als Aldehyd sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet, Eisenchlorid violettrot färbt und durch Chlor, Brom und Salpetersäure in Substitutionsprodukte verwandelt wird. Die salicylige Säure ist der Benzoësäure isomer.

Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, bildet als Methyläther den Hauptbestandteil des Wintergreenöls (Oel aus *Gaultheria procumbens*). Sie entsteht durch Schmelzen von Salicin oder Cumarin mit Kaliumhydroxyd, ferner aus Orthoamidobenzoësäure (Anthranilsäure) durch salpetrige Säure, dann durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium.

1) Trockenes Phenolnatrium, C_6H_5ONa (aus Phenol und Natriumhydroxyd dargestellt), wird im Kohlensäurestrom auf 180° erhitzt. Dabei wird zu gleicher Zeit die Hälfte des Phenols regeneriert: $2\,C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)CO_2Na + C_6H_5OH$.

2) Phenolnatrium wird mit Kohlensäure gesättigt und im verschlossenen Gefäss auf 120—140° erhitzt. Hierbei bildet sich zuerst Phenylnatriumcarbonat, $C_6H_5O.COONa$, welches in höherer Temperatur in salicylsaures Natrium, $C_6H_4OH.CO_2Na$, sich umlagert.

Die Salicylsäure krystallisiert in langen Nadeln oder Prismen, welche bei 156° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren, bei raschem Erhitzen in Phenol und Kohlensäure zerfallen. Sie löst sich in 400 Teilen kalten, in 12 Teilen heissen Wassers, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Auch in verdünntester Lösung giebt sie mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Sie wirkt stark antiseptisch.

Sie ist eine einbasische Säure, vermag aber auch mit zwei Aequivalenten einer Basis sich zu vereinigen, weil sie gleichzeitig Säure und Phenol ist. So giebt sie beim Neutralisieren mit Natriumcarbonat das salicylsaure Natrium, $C_6H_4OH.CO_2Na$, welches sich mit Natriumhydroxyd zu dem Dinatriumsalicylat, $C_6H_4ONa.CO_2Na$, verbindet. Die einbasischen Salze sind fast sämtlich in Wasser löslich, die zweibasischen meist unlöslich.

Die Ester der Salicylsäure können leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung von Salicylsäure in dem betreffenden Alkohol dargestellt werden. Der Methylester, $C_6H_4OH.CO_2CH_3$, ein bei 224° siedendes, angenehm riechendes Oel, ist der Hauptbestandteil des Gaultheriaöls. Mit Phenolen vereinigt sich die Salicylsäure zu esterartigen Verbindungen, wenn man äquivalente Mengen beider Stoffe mit Phosphoroxychlorid erwärmt. So wird der Salicylsäure-Phenolester, $C_6H_4OH.CO_2C_6H_5$, unter dem Namen **Salol** (bei 42° schmelzend) als starkes Desinfiziens zu Arzneizwecken verwendet. In gleicher Weise wird der aus Salicylsäure

und β-Naphtol (s. später) darstellbare Salicylsäure-β-Naphtolester, $C_6H_4.OH.CO_2C_{10}H_7$, unter dem Namen Betol benutzt.

Metaoxybenzylalkohol, $C_6H_4OH.CH_2OH$, durch Reduktion seines Aldehyds erhalten, schmilzt bei 67°. **Metaoxybenzaldehyd**, $C_6H_4OH.CHO$, aus Metamidobenzaldehyd dargestellt, schmilzt bei 104° und siedet bei 240°. **Metaoxybenzoësäure**, $C_6H_4OH.COOH$, aus m-Amidobenzoësäure dargestellt, bildet bei 200° schmelzende, in Wasser wenig lösliche Krystalle. Ihre Salze geben mit Eisenchlorid keine Färbung.

Paroxybenzylalkohol, $C_6H_4OH.CH_2OH$, durch Reduktion aus seinem Aldehyd dargestellt, schmilzt bei 110°.

Paroxybenzaldehyd, $C_6H_4.OH.CHO$, entsteht neben Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol und wird von diesem dadurch getrennt, dass man die angesäuerte Flüssigkeit mit Wasser destilliert, wobei Salicylaldehyd mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, während Paroxybenzaldehyd zurückbleibt und beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisiert. Er bildet bei 115—116° schmelzende Nadeln, ist schwer in Wasser löslich und färbt Eisenchlorid schmutzig violett.

Paroxybenzoësäure, $C_6H_4.OH.CO_2H$, kann aus p-Amidobenzoësäure und durch Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 200—210° dargestellt werden. Sie schmilzt bei 210°.

Die Methyläther des Paroxybenzylalkohols, Paroxybenzaldehyds und der Paroxybenzoësäure werden aus dem Anisöl dargestellt und haben die Namen Anisalkohol, $C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$, Anisaldehyd, $C_6H_4(OCH_3).CHO$, und Anissäure, $C_6H_4(OCH_3).CO_2H$.

Anisalkohol, $C_6H_4.OCH_3.CH_2OH$, aus dem Anisaldehyd mittels Natriumamalgam darstellbar, bildet farblose Nadeln, die bei 25° schmelzen und bei 258° sieden.

Anisaldehyd, $C_6H_4(OCH_3)CHO = C_8H_8O_2$, 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 krystallisierende Verbindungen liefert und leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, in Anissäure übergeht.

Anissäure, $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$, wird aus dem Anisaldehyd oder direkt aus dem Anisöl dargestellt, ist auch durch Methylierung der Paroxybenzoësäure erzeugt worden und bildet farblose, bei 185° schmelzende Nadeln.

Von den Homologen der Phenolcarbonsäuren seien nur erwähnt die drei **Phenolessigsäuren**, $C_6H_4OH.CH_2CO_2H$, und die **Phenolpropionsäuren**, $C_6H_4(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. Von der Paraphenolpropionsäure leitet sich ab die Phenolamidopropionsäure oder Tyrosin.

Tyrosin, $C_6H_4OH.CH_2.CHNH_2.CO_2H$, ist ein Zersetzungsprodukt der Eiweissstoffe und findet sich daher in fauligen tierischen Flüssigkeiten, in faulem Käse etc. Es bildet ein weisses, krystallinisches, bei 235° schmelzendes Pulver, das in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich ist. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen. Daher löst es sich in Alkalien und verdünnten Säuren leicht auf.

Vom Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$ (1. 2), leitet sich her

Protocatechualdehyd, $C_6H_3(OH)_2.CHO$ (1.3.4, CHO = 1), welcher bei 153° schmilzt und durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Chloroform und Natronlauge darstellbar ist. Sein Monomethyläther ist das **Vanillin**, $C_6H_3.(\overset{4}{OH}).(\overset{3}{OCH_3}).\overset{1}{CHO}$, der Riechstoff der Vanille, darstellbar durch Oxydation des Isoeugenols und bei 80° schmelzende Nadeln bildend.

Der Methylenäther des Protacatechualdehyds ist das **Piperonal**, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CHO$, durch Oxydation der Piperinsäure zu erhalten, bei 37° schmelzende, angenehm riechende Krystalle.

Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$, die Carbonsäure des Brenzcatechins, ist das Zersetzungsprodukt vieler Gerbsäuren (z. B. des Kino), krystallisiert mit $1\,H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 199° und zerfällt dabei in Kohlensäure und Brenzcatechin.

In gleicher Weise wie vom Brenzcatechin sind vom Resorcin die drei möglichen Resorcincarbonsäuren (1. 3. 5 schmilzt bei 233°, 1. 2. 4 bei 213°, 1. 2. 6 bei 150°), vom Hydrochinon die einzige theoretisch mögliche Carbonsäure **Gentisinsäure** (bei 200° schmelzend) dargestellt worden. Endlich ist zu erwähnen die vom Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ (1. 2. 3) sich herleitende

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3.CO_2H$. Sie entsteht aus der Gerbsäure oder Digallussäure, krystallisiert mit einem H_2O in feinen glänzenden farblosen Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei 200° schmelzen, besitzt schwach säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack und giebt mit Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue Färbung, fällt aber nicht Leimlösung. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Sie ist eine einbasische Säure, kann aber alle vier Hydroxylwasserstoffe gegen Metalle austauschen. Durch Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$.

Ihre Salze ziehen aus der Luft Sauerstoff an, um sich höher zu oxydieren, aus Silber- und Goldsalzen werden sofort die Metalle durch sie ausgeschieden (deshalb verwendet man sie in der Photographie).

Digallussäure, Gerbsäure, Tannin, $C_{14}H_{10}O_9 = C_6H_2(OH)_3.CO.O.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$, ist in den Galläpfeln, dem Sumach und vielen anderen Pflanzen enthalten und wird durch Ausziehen der Galläpfel mit weingeisthaltigem Aether dargestellt. Sie ist amorph, leicht löslich in Wasser und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blauschwarze Fällung. Aus ihrer Lösung wird sie durch Leimlösung, durch Brechweinstein, namentlich aber durch tierische 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 teilweise noch nicht genauer untersucht.

Von mehrwertigen aromatischen Alkoholen etc. sind hervorzuheben: **Xylylenalkohole,** $C_6H_4(CH_2OH)_2$, aus den durch Einwirkung von Brom auf die drei Xylole im Sonnenlicht entstehenden Xylylenbromiden darstellbar (1. 2 schmilzt bei 62°, 1. 3 bei 46°, 1. 4 bei 112°), die **Phtalaldehyde,** $C_6H_4(CHO)_2$, aus den entsprechenden Tetrachloriden darstellbar; die Alkoholsäuren, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH \\ CO_2H \end{matrix}$, von denen die Orthoverbindung beim Erhitzen in das Lakton (**Phtalid**) $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} > O$, durch Ammoniak in das **Phtalimidin,** $C_6H_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix} > NH$, übergeht, die o-**Phtalaldehydsäure,** $C_6H_4 < \begin{matrix} CHO \\ CO_2H \end{matrix}$, und die Dicarbonsäuren.

Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, (Orthoverbindung) wird aus Naphtalin, $C_{10}H_8$ (siehe später), durch Oxydation mittels Salpetersäure oder Schwefelsäure und Quecksilberoxyd dargestellt, krystallisiert in glänzenden Blättchen, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen bei 213° und zerfällt dabei in Wasser und Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right. > O$, welches lange, glänzende Nadeln bildet, bei 128° schmilzt und bei 284° siedet.

Bei der Oxydation des Naphtalins entsteht zunächst **Phtalonsäure,** $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ (Schmelzpunkt 144°), welche durch weitere Oxydation in Phtalsäure übergeht.

Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$ (Metaverbindung), wird durch Oxydation des im Steinkohlenteer enthaltenen Xylols dargestellt und krystallisiert in feinen Nadeln, welche oberhalb 300° schmelzen und in Wasser schwer löslich sind.

Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$ (Paraverbindung), wird neben der Isophtalsäure bei der Oxydation des im Steinkohlenteer enthaltenen Xylols erhalten und bildet ein amorphes Pulver, dass in hoher Temperatur ohne zu schmelzen sublimiert.

Die drei Tricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$, heissen **Hemimellithsäure** (1. 2. 3), **Trimellithsäure** (1. 2. 4) und **Trimesinsäure** (1. 3. 5), die Tetracarbonsäuren, $C_6H_2(CO_2H)_4$, **Prehnitsäure** (1. 2. 3. 4), **Mellophansäure** (1. 2. 3. 5) und **Pyromellithsäure** (1. 2. 4. 5). Die Pentacarbonsäure ist durch Oxydation des Pentamethylbenzols dargestellt worden; die Hexacarbonsäure heisst Mellithsäure.

Mellithsäure, Honigsteinsäure, $C_{12}H_6O_{12}$, findet sich in einem in Braunkohlenlagern vorkommenden Mineral, dem Honigstein, welcher mellithsaures Aluminium ist, und entsteht bei der Oxydation von Kohle. Sie krystallisiert in feinen Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen, durch Destillation in Kohlensäure und Pyromellithsäure zerfallen und leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

Aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette.

Styrol, Phenyläthylen, $C_6H_5.CH:CH_2$, entsteht durch Erhitzen der Zimtsäure mit Kalk, kommt im flüssigen Storax vor und ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die dem Benzol ähnlich riecht und bei 146° siedet. Es ist in Wasser unlöslich. In verschlossenen Gefässen auf 200° erhitzt, wird es in eine feste und geruchlose Masse verwandelt, Metastyrol, wahrscheinlich $3C_8H_8$, welches bei 320° wieder in das gewöhnliche Styrol sich zurückverwandelt. Mit Brom liefert es zwei isomere Additionsprodukte, $C_8H_8Br_2$, die durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in Bromstyrol, C_8H_7Br, dann in Phenylacetylen, $C_8H_6=C_6H_5.C\equiv CH$, bei 140° siedendes Oel, übergehen.

Vom **Allylbenzol,** $C_6H_5.CH_2.CH=CH_2$, (Siedepunkt 155°) und **Isoallylbenzol, Propenylbenzol,** $C_6H_5.CH=CH.CH_3$, (Siedepunkt 174°) sind die Phenole von grösserer Bedeutung. Eigentümlich ist, dass die Allylphenole durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in die Isoallylphenole verwandelt werden. Die letzteren können leicht zu den entsprechenden Oxaldehyden und Säuren oxydiert werden.

p-**Allylphenol,** $C_6H_4OH.CH_2.CH=CH_2$, kommt im ätherischen Oel der Betelblätter vor, heisst **Chavikol** und ist ein bei 237° siedendes Oel. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Anol über.

Anol, $C_6H_4OH.CH=CH.CH_3$, (Schmelzpunkt 93°) ist aus seinem Methyläther **Anethol,** $C_6H_4(OCH_3).CH:CH.CH_3$, bereitet

worden, welcher im Anisöl, Fenchelöl und anderen ätherischen Oelen vorkommt, bei 21° schmilzt, bei 232° siedet und bei der Oxydation Anissäure liefert.

Allylbrenzcatechin. Der Monomethyläther desselben ist das **Eugenol**, $C_6H_3OH.OCH_3.C_3H_5(1.2.4)$, welches im Nelkenöl enthalten ist, durch Kalilauge daraus in reinem Zustande (zunächst als Kaliumsalz) gewonnen werden kann und ein bei 247° siedendes Oel ist. Ihm isomer ist das im Betelöl vorkommende **Chavibetol**, $C_6H_3(OCH_3)OH.C_3H_5$. Endlich ist zu erwähnen der Methylenäther, das **Safrol**, $C_6H_3<\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH_2.C_3H_5$, welches bei 8° schmilzt und bei 232° siedet. Alle drei Verbindungen werden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in die Propenylverbindungen (Isoeugenol etc.) übergeführt.

Zimtalkohol, Phenylallylalkohol, $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2OH$ oder $C_9H_{10}O$, wird durch Kochen des Styracins mit Kalilauge dargestellt, wobei er mit den Wasserdämpfen überdestilliert und als farbloses Oel auf dem Wasser schwimmt. Nach einiger Zeit erstarrt dieses Oel zu langen, glänzenden Nadeln, welche Hyacinthengeruch besitzen, bei 33° schmelzen und unverändert bei 250° destillieren. Der Zimtalkohol löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Borsäureanhydrid erwärmt, geht er in Zimtäther, $C_9H_9.O.C_9H_9$, über, mit gasförmiger Salzsäure in Zimtchlorid oder Styrylchlorid, $C_6H_5CH{=}CH.CH_2Cl$, ein in Wasser unlösliches Oel, welches durch alkoholisches Ammoniak in Styrylamin, $C_9H_9NH_2$, verwandelt wird.

Zimtaldehyd, Phenylacroleïn, $C_6H_5.CH{=}CH.CHO$ oder C_9H_8O, ist der Hauptbestandteil des Zimtöls, entsteht ferner durch Oxydation des Zimtalkohols und beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Aldehyd und Salzsäure (vergl. S. 53).

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5CH{=}CH.CHO + H_2O.$$

Er ist eine farblose, bei 247° siedende, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, die nach Zimt riecht, sich als Aldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien, mit Blausäure etc. verbindet und sich schon durch den Sauerstoff der Luft zu Zimtsäure oxydiert.

Zimtsäure, Phenylacrylsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.COOH$ oder $C_9H_8O_2$, kommt frei oder als Ester mit Benzylalkohol (Cinnamëin) und Zimtalkohol (Styracin) im Storax, im Perubalsam, Tolubalsam vor und wird synthetisch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat (wobei das letztere wasserentziehend wirkt) dargestellt:

$$2C_6H_5.CHO + (CH_3.CO)_2O = 2C_6H_5.CH{=}CH{-}CO_2H + H_2O.$$

Nach dieser Methode können auch die Homologen der Zimtsäure gewonnen werden, so aus Bittermandelöl und Propionsäureanhydrid Phenylcrotonsäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$, aus Bittermandelöl und Buttersäureanhydrid Phenylangelicasäure, $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CH_2.CO_2H$, etc.

Die Zimtsäure ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, schmilzt bei 133° und siedet bei 290°.

Mit Phosphorpentachlorid liefert sie Cinnamylchlorid, C_9H_7OCl, ein durch Wasser wieder zu Zimtsäure sich zersetzendes Oel, welches mit Ammoniak Cinnamylamid, $C_9H_7ONH_2$, giebt. Durch Oxydation geht sie in Bittermandelöl und Benzoësäure über, durch nascierenden Wasserstoff in Hydrozimtsäure oder Phenylpropionsäure. Zimtsaures Natrium und Cinnamylchlorid geben Zimtsäureanhydrid, $(C_9H_7O)_2O$, (bei 127° schmelzend).

Zimtsäure-Benzylester, Cinnamëin, $C_9H_7O_2.C_7H_7$, schmilzt bei 39°, **Zimtsäure-Zimtester**, Styracin, $C_9H_7O_2.C_9H_9$, schmilzt bei 44°.

Durch Salpetersäure wird Zimtsäure hauptsächlich in Orthonitrozimtsäure, $C_6H_4.NO_2.C_3H_3O_2$ (bei 240° schmelzend) übergeführt, welche mit Brom zu dem Dibromid, $C_6H_4(NO_2)CHBr.CHBr.CO_2H$, sich vereinigt. Letzteres liefert mit Natronlauge die Orthonitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4(NO_2).C{\equiv}C.CO_2H$, die beim Kochen mit Alkalien in Isatin (s. später) sich verwandelt.

Der Zimtsäure stereo-isomer ist die Allozimtsäure, $C_9H_8O_2$, welche als Zersetzungsprodukt eines in den Cocablättern vorkommenden Alkaloïds, des Cinnamylcocaïns, neben Zimtsäure entsteht, bei 68° schmilzt, sehr leicht löslich ist und leicht in gewöhnliche Zimtsäure übergeht (vgl. S. 153).

o-**Oxyzimtsäure, Cumarsäure,** $C_6H_4(OH).CH{=}CH.CO_2H$, findet sich im Steinklee und kann aus der o-Amidozimtsäure dargestellt werden. Sie schmilzt bei 207°.

Infolge der in ihr vorhandenen Doppelbindung entspricht der Cumarsäure eine stereo-isomere Verbindung $C_9H_8O_3$ welche jedoch in freiem Zustande nicht bekannt ist, sondern bei ihrer Entstehung sofort in ihr Lakton Cumarin, $C_9H_6O_2$, übergeht. Es muss deshalb die Cumarsäure geschrieben werden: $H{-}C{-}C_6H_4OH$ (‖ $CO_2H{-}C{-}H$), die stereo-isomere Säure: $H{-}C{-}C_6H_4.OH$ (‖ $H{-}C{-}COOH$), welche sofort in $H{-}C{-}C_6H_4$ (‖ $H{-}C{-}CO$) $>O$, Cumarin, sich verwandelt. Man hat diese Säure Cumarinsäure genannt.

Cumarin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ O-CO\end{matrix}\right.$, kommt im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Tonkabohnen etc. vor und kann synthetisch aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds und Essigsäureanhydrid dargestellt werden.

Zuerst bildet sich neben essigsaurem Natrium Acetylsalicylaldehyd: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CHO\\ ONa\end{matrix}\right. + (CH_3CO)_2O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CHO\\ O.CO.CH_3\end{matrix}\right. + CH_3.CO_2Na$, das bei hoher Temperatur Wasser abspaltet und Cumarin liefert:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CHO\\ O.CO.CH_3\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH=CH\\ O-CO\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Es schmilzt bei 67°, siedet bei 290° und besitzt einen starken dem des Waldmeisters gleichen Geruch.

Durch Kalilauge wird Cumarin in das Kaliumsalz der Cumarinsäure übergeführt, welche auf Zusatz von Säuren sofort Cumarin liefert. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht jedoch cumarsaures Kalium. Andererseits wird Cumarsäure durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in Cumarin übergeführt.

Durch nascierenden Wasserstoff wird es in Hydrocumarsäure oder Melilotsäure, $C_9H_{10}O_3$, verwandelt:

$$C_9H_6O_2 + H_2O + H_2 = C_9H_{10}O_3.$$

Melilotsäure, o-Phenolpropionsäure, $C_6H_4OH.CH_2.CH_2CO_2H$, kommt mit Cumarin verbunden im Steinklee vor und bildet bei 82° schmelzende Krystallnadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei der Destillation in das Lakton $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ O\ .\ CO\end{matrix}\right.$, Hydrocumarin, übergehen.

Isomer der Melilotsäure sind ausser der Metahydrocumarsäure (Schmelzpunkt 111°) und der Parahydrocumarsäure (Schmelzpunkt 128°), beide $C_6H_4OH.CH_2CH_2CO_2H$, die Phloretinsäure oder α-Paraphenolpropionsäure, $C_6H_4OH.CH(CH_3)CO_2H$ (Schmelzpunkt 129°) und verschiedene Phenylmilchsäuren, unter denen die aus Atropin durch Kochen mit Bariumhydroxyd gewonnene Tropasäure, $C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2OH\\ CO_2H\end{matrix}\right.$, (Schmelzpunkt 118°) hervorzuheben ist.

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 **Kaffeesäure** oder Dioxyzimtsäure,

$C_9H_8O_4 = C_6H_3(OH)_2CH{=}CH.COOH$, welche in gelben Blättchen krystallisiert, mit Eisenchlorid sich grasgrün färbt, durch schmelzendes Kaliumhydroxyd sich in Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$, und Essigsäure zersetzt und durch naszierenden Wasserstoff in Hydrokaffeesäure, $C_9H_{10}O_4$, übergeht.

Vom Cumarin unterscheidet sich durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff das **Umbelliferon**, $C_9H_6O_3 = C_6H_3(OH)\begin{cases} CH{=}CH \\ O{-}CO \end{cases}$, welches im Seidelbast fertig gebildet vorkommt, sich auch durch Destillation der aus den Umbelliferen dargestellten Harze (Gummi asa foetida, Galbanum etc.) bildet und bei 240° schmilzt. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, geht es in Resorcin, durch naszierenden Wasserstoff in die Hydroumbellsäure, $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)_2CH_2CH_2COOH$ (isomer der Hydrokaffeesäure), über.

In gleicher Weise sind als Dioxycumarine 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).

Verbindungen mit mehreren Benzolresten.

Die verschiedenen auf den vorhergehenden Seiten besprochenen Methoden zum Aufbau aromatischer Verbindungen gestatten auch die Darstellung von Verbindungen, in denen mehrere Benzolreste entweder direkt oder durch Vermittelung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind.

So liefert, wie wir S. 190 gesehen haben, die Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Jodmethyl Toluol: $C_6H_5Br + CH_3J + 2\,Na = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaJ$. Erwärmt man dagegen Natrium mit Brombenzol allein, so erhält man neben Bromnatrium Diphenyl, $C_6H_5.C_6H_5$, in welchem zwei Benzolreste direkt miteinander vereinigt sind: $2\,C_6H_5Br + 2\,Na = C_6H_5.C_6H_5 + 2\,NaBr$. In gleicher Weise liefern die drei verschiedenen Bromtoluole beim Erwärmen mit Natrium die entsprechenden Ditolyle $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3 = C_{14}H_{14}$, und ein Gemisch von Bromtoluol mit Brombenzol das dem angewandten Bromtoluol entsprechende Phenyltolyl, $C_6H_5.C_6H_4.CH_3 = C_{13}H_{12}$, etc.

Ferner haben wir erfahren, dass durch Einwirkung von Chlormethyl auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol neben Salzsäure Methylbenzol, Dimethylbenzol etc. bei Anwendung von Chloräthyl oder Chlorpropyl Aethylbenzol, Diäthylbenzol etc. bezw. Propylbenzol, Dipropylbenzol etc. entstehen. Aber diese Reaktion lässt sich noch mehr variieren. So liefert das Methylenchlorid beim Erwärmen mit Benzol, in welchem Aluminiumchlorid gelöst sich befindet, Diphenylmethan, $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$, Chloroform liefert Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$:

$$CH_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + 2\,HCl,$$
$$CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl.$$

Statt Benzol kann man Toluol oder Xylol anwenden und so zum Ditolylmethan oder Dixylylmethan bezw. Tritolylmethan oder Trixylylmethan gelangen. Aus Aethylenchlorid, $CH_2Cl.CH_2Cl$, und Benzol entsteht in gleicher Reaktion das symmetrische Diphenyläthan, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$, aus Aethylidenchlorid, $CH_3.CHCl_2$, das unsymmetrische Diphenyläthan, $CH_3.CH(C_6H_5)_2$ etc. etc.

Auf noch anderem Wege sind derartige Verbindungen darstellbar. Bei der leichten Austauschbarkeit der Benzolwasserstoffatome entsteht, wenn man Benzol (oder Toluol, Xylol etc.) mit einem Aldehyd oder einem Keton und konzentrierter Schwefelsäure zusammenstehen lässt, Wasser, indem der Sauerstoff des Aldehyds oder Ketons mit zwei H aus zwei Benzolmolekülen sich vereinigt und die anderen Molekularreste zu einem Molekül sich zusammenlagern, z. B.

$$CH_2O + 2C_6H_6 = H_2O + CH_2(C_6H_5)_2,$$
$$CH_3.CHO + 2C_6H_6 = H_2O + CH_3.CH(C_6H_5)_2,$$
$$(CH_3)_2.CO + 2C_6H_6 = H_2O + (CH_3)_2.C.(C_6H_5)_2.$$

Endlich können derartige Kondensationen auch durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bewerkstelligt werden, nur dass in diesem Falle nicht Kohlenwasserstoffe, sondern Ketone entstehen, z. B.

$$COCl_2 + 2C_6H_6 = CO(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Leichter als die Benzolkohlenwasserstoffe selbst vereinigen sich die Phenole oder deren Aether und die tertiären Aminbasen, wie Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, Diäthylanilin, $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, etc. mit Aldehyden und Ketonen, z. B.

$$CH_3.CHO + 2C_6H_5OH = CH_3.CH(C_6H_4OH)_2 + H_2O;$$
$$COCl_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2HCl.$$

Ausser den bisher erwähnten Methoden giebt es noch mehrere, welche zu dergleichen Kondensationsprodukten führen. So entsteht beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren Diphenyl, von Toluol Ditolyl etc.: $2C_6H_6 = C_6H_5.C_6H_5 + 2H$.

Die Phenole geben beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Diphenole: $2C_6H_5OK = C_6H_4(OK).C_6H_4(OK) + 2H$.

Die Hydrazoverbindungen lagern sich, wenn sie mit Säuren zusammengebracht werden, in Diphenylderivate um, z. B.

$$\underset{\text{Hydrazobenzol}}{C_6H_5NH.NH.C_6H_5} = \underset{\text{Diamidodiphenyl}}{NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2},$$

Diphenyl, $C_6H_5.C_6H_5$, entsteht beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren und durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol, schmilzt bei 71° und siedet bei 254°. Seine Para-Diamidoverbindung ist das

Benzidin, $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$, am besten durch Reduktion von Azobenzol in saurer Lösung darstellbar. Es schmilzt

bei 122°, bildet ein fast unlösliches Sulfat und wird zur Herstellung einer grossen Reihe wertvoller Azofarbstoffe, welche Baumwolle direkt (ohne Beizen) färben *(substantive Farbstoffe)* verwendet.

In ähnlicher Weise werden Ditolyle, $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$, und daraus ableitbare Tolidine, $NH_2.C_6H_3.(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH_2$, dargestellt.

Diphenylmethan, $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$, welches bei 26° schmilzt und bei 261° siedet, ist schon früher (S. 217) erwähnt. Das von ihm sich ableitende **Benzhydrol**, $C_6H_5.CHOH.C_6H_5$, durch Reduktion aus dem Benzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_5$, (S. 220) darstellbar, schmilzt bei 68° und siedet bei 298°.

Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3 = C_{19}H_{16}$, entsteht durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, schmilzt bei 93° und siedet bei 355°. Durch Chlor wird es in Triphenylchlormethan, $CCl(C_6H_5)_3$, (bei 105° schmelzend), durch Brom in Triphenylbrommethan, $CBr(C_6H_5)_3$ (bei 152° schmelzend), übergeführt. Diese beiden letzteren Verbindungen werden schon durch Wasser zu Triphenylcarbinol, $COH(C_6H_5)_3$ zersetzt, welches auch durch Oxydation des Triphenylmethans entsteht und bei 206° schmelzende Blättchen bildet.

Von dem Triphenylcarbinol leiten sich her die sog. Anilinfarbstoffe, die Rosolsäuren, die Phtaleïne und das Malachitgrün.

Durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Toluidin (hochsiedendes Anilin) mit schwach oxydierenden Substanzen, wie Quecksilberchlorid, Arsensäure, Nitrobenzol, erhält man eine geschmolzene Masse, die mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen **Fuchsin** liefert. Fuchsin ist meist das salzsaure Salz der in freiem Zustande nicht existierenden Base $C_{20}H_{19}N_3$, welche nach folgender Gleichung sich bildet: $C_6H_7N + 2C_7H_9N + 3O = 3H_2O + C_{20}H_{19}N_3$.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass durch die Oxydation zunächst 1 Mol. p-Toluidin in Amidobenzaldehyd übergeht: $\overset{4}{N}H_2.C_6H_4.\overset{1}{C}H_3 + 2O = NH_2.C_6H_4.CHO + H_2O$, welches mit 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin zu *Triamido-Diphenyltolylmethan*, $NH_2.C_6H_4.CH < \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3(CH_3)NH_2 \end{matrix}$, sich kondensiert, das seinerseits zu *Triamido-Diphenyltolylcarbinol*, $NH_2.C_6H_4.C(OH) < \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3(CH_3)NH_2 \end{matrix}$, oxydiert wird.

Triamido-Diphenyltolylcarbinol, Rosanilin, $C_{20}H_{21}N_3O$, ist die freie Base, welche aus dem Fuchsin durch Zusatz von Kaliumhydroxyd in farblosen Krystallen erhalten werden kann. Es färbt sich schon an der Luft schnell rot, indem es Kohlensäure aus

der Luft anzieht. Mit allen Säuren liefert es sofort tief rot gefärbte und intensiv rot färbende Salze. Jedoch sind diese Salze nicht einfache Verbindungen der Säuren mit dem Carbinol, sondern es entstehen chinonartige Verbindungen, indem das OH des Carbinols mit 1 H einer Amidgruppe als Wasser austritt, so dass die in freiem Zustande nicht existierende Verbindung $NH{=}C_6H_4{=}C{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_3(CH_3)NH_2\end{smallmatrix}$ sich bildet. Wir werden sehen, dass bei allen Farbstoffen, welche vom Triphenylmethan sich herleiten, derartige chinonähnliche Bindung vorausgeht.

Man erkennt leicht, dass das gewöhnliche Rosanilin nicht die einfachste Base der Fuchsinfarbstoffe ist, aber das fabrikmässig dargestellte Fuchsin hat meist die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$.

Das einfachst zusammengesetzte Rosanilin, Pararosanilin genannt, ist $C_{19}H_{19}N_3O$ und das Triamidoderivat des Triphenylcarbinols mit der Konstitution $NH_2 . C_6H_4 . C(OH){<}\begin{smallmatrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{smallmatrix}$ oder $C(OH)(C_6H_4NH_2)_3$, es ist also Methylalkohol, in welchem die 3 H des Methyls durch drei Anilinreste ($C_6H_4NH_2$) ersetzt sind. Das gewöhnliche Rosanilin ist Methylalkohol, in welchem 2 H des Methyls durch zwei Anilinreste, das dritte H durch einen Toluidinrest ausgetauscht sind.

Fuchsin, $C_{20}N_{19}N_3 . HCl$, krystallisiert in rhombischen Tafeln, welche eine grünschillernde metallglänzende Oberfläche besitzen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und eine äusserst starke Färbekraft besitzen. Es färbt Wolle und Seide direkt, Baumwolle mittels Beizen rot. Setzt man Salzsäure zu seiner Lösung, so verschwindet die rote Farbe, es entsteht das Salz, $C_{20}H_{19}N_3 . 3\,HCl$, welches gelbbraune Nadeln bildet und durch Erhitzen oder durch Wasser in Fuchsin sich zurückverwandelt.

Durch Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, wird Fuchsin unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entfärbt, es geht in das Salz des Leukanilins, $C_{20}H_{21}N_3$, über. Leukanilin ist Triamidodiphenyltolylmethan, $NH_2 . C_6H_4 . CH{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_3(CH)_3NH_2\end{smallmatrix}$. Es gelingt also leicht, das Carbinol in das Methan zurück zu verwandeln. Umgekehrt werden Leukanilin und seine Salze sehr leicht durch Oxydationsmittel in Rosanilin und Fuchsine übergeführt.

Erhitzt man Fuchsin mit Brommethyl oder Bromäthyl, so werden drei Wasserstoffatome der drei Amidogruppen durch Alkyle ersetzt, man erhält das Salz des Trimethyl- oder Triäthylrosanilins, $C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_3 . HCl$ oder $C_{20}H_{16}N_3(C_2H_5)_3HCl$. Die Trimethylfuchsine sind violettrote, die Triäthylfuchsine violette Farbstoffe. — Beim Erhitzen der Fuchsine mit Anilin oder Toluidin entstehen phenylierte Fuchsine, von denen die Salze des

Triphenylrosanilins, z. B. $C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3.HCl$ blaue, sehr schwer lösliche Farbstoffe (Anilinblau) sind. Rauchende Schwefelsäure führt diese wenig löslichen und daher zum Färben wenig geeigneten Farbstoffe in lösliche Farbstoffe über, indem sie sie in Sulfosäuren verwandelt.

Ausser den dreifach alkylierten Rosanilinen sind dargestellt und als Farbstoffe verwendet worden: Pentamethylrosanilin und Hexamethylrosanilin-Methylchlorid (unter dem Namen **Methylgrün** in den Handel kommend).

Wie die Fuchsine durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und Toluidin im Grossen bereitet werden, so stellt man durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol oder durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure Aurine oder Rosolsäuren dar. Diese roten Farbstoffe besitzen dieselbe Konstitution wie die Fuchsine, auch sie leiten sich vom Triphenylcarbinol her. Statt der Amidogruppen enthalten sie Hydroxylgruppen, sie besitzen deshalb auch schwachsaure Eigenschaften, und die Chinonbindung tritt bei ihnen auch bei den nicht salzartigen Verbindungen ein, so dass das eigentliche Carbinol gar nicht bekannt ist. Die Konstitution des einfachsten Aurins ist $O{=}C_6H_4{=}C{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH} = C_{19}H_{14}O_3$. Es bildet mattrote metallglänzende Prismen, die in Alkohol, Essigsäure und Salzsäure sich lösen. Es vereinigt sich mit Säuren und mit Basen zu salzartigen Verbindungen. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Leukaurin, $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4OH)_3$, Trioxytriphenylmethan verwandelt. Das Leukaurin bildet farblose, an der Luft und durch Oxydationsmittel unter Uebergang in Aurin sich rot färbende Nadeln.

Die Aurine können aus den Rosanilinen mittels der Diazoverbindungen dargestellt werden.

Erhitzt man Benzaldehyd oder Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, mit salzsaurem Anilin und Chlorzink, so erhält man Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5.CH(C_6H_4NH_2)_2$, als eine bei 139° schmelzende Base, deren Salze leicht zu einem violetten Farbstoff sich oxydieren lassen. Vertauscht man das salzsaure Anilin mit salzsaurem Dimethylanilin, so erhält man **Tetramethyldiamidotriphenylmethan** oder **Leukomalachitgrün,** $C_6H_5.CH{<}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$, als Salz, welches durch Oxydation in **Malachitgrün** übergeht und gewöhnlich als Chlorzinkverbindung des Chlorids, $C_6H_5.C{<}^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl}$, in den Handel kommt. Malachitgrün bildet grosse Prismen oder Tafeln mit grünem Metallglanz, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und färbt Wolle und Seide smaragdgrün. Durch Alkalien geht es in das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol über: $C_6H_5.C(OH){<}^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$.

In naher Beziehung zu den Rosolsäuren stehen die **Phtaleïne**, welche durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen und konzentrierter Schwefelsäure oder Zinnchlorid entstehen, z. B. $C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O = H_2O + C_{20}H_{14}O_4$.

Das aus gewöhnlichem Phenol und Phtalsäureanhydrid entstehende Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$, ist ein gelblich weisses Pulver, welches in Alkalien mit roter Farbe sich löst. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub nimmt es 2H auf und verwandelt sich in die Leukoverbindung, Phenolphtalin, $C_{20}H_{16}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}$, eine in kleinen Nadeln krystallisierende leicht wieder zu Phtaleïn oxydierbare Verbindung. Dieselbe löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, und Wasser scheidet aus dieser Lösung Phenolphtalidin, $C_{20}H_{14}O_3$, als gelblich grünen amorphen Niederschlag aus. Durch Behandlung mit oxydierenden Substanzen geht das Phtalidin in Phenolphtalideïn, $C_{20}H_{14}O_4$, über, welches mit dem Phtaleïn isomer ist.

Phenolphtaleïn wird wegen der Intensität, mit welcher es durch die geringsten Spuren freien Alkalis selbst in den verdünntesten Lösungen rot gefärbt wird, als Indikator bei der Titrierung von Säuren benutzt. Seine Konstitution ist in freiem Zustande $C_6H_4.C{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}$ (CO—O), in seinen Salzen aber $O{=}C_6H_4{=}C{<}^{C_6H_4.CO_2H}_{C_6H_4.OH}$.

Wie das Phenol selbst verhalten sich die verschiedenen Hydroxylderivate des Benzols, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Pyrogallol etc.

Von grösserer Wichtigkeit sind:

Resorcinphtaleïnanhydrid, **Fluoresceïn**, $C_{20}H_{12}O_5$, durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf 200° dargestellt, ist ein gelbrotes Pulver, dass in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit roter Farbe sich leicht löst und in verdünnter Lösung schöne gelbgrüne Fluorescenz besitzt. Durch Brom wird es in Tetrabromfluoresceïn, **Eosin**, $C_{20}H_8Br_4O_5$, verwandelt, welches fleischfarbene Krystalle bildet und eine ziemlich starke zweibasische Säure ist. Seine alkoholische Lösung erlangt durch den geringsten Zusatz eines Alkalis eine schöne gelbgrüne Fluorescenz. Das Kaliumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$, krystallisiert mit verschiedenem Wassergehalt, ist leicht in Wasser löslich und ein sehr geschätzter Farbstoff.

Ebenso wie Resorcin liefert Metamidophenol, $C_6H_4NH_2.OH$, und dessen Derivate wie Dimethylamidophenol, $C_6H_4.N(CH_3)_2.OH$ etc. mit Phtalsäureanhydrid Phtaleïne, welche sich durch ihre schöne Farbe und ihre Fluorescenz auszeichnen und Rhodamine genannt worden sind, z. B. das Rhodamin des Amidophenols, $C_{20}H_{14}N_2O_3$.

Das Fluoresceïn ist $CO_2H.C_6H_4.C\begin{cases}C_6H_3{=}O\\C_6H_4{-}OH\end{cases}>O$, das Rhodamin $CO_2H.C_6H_4.C\begin{cases}C_6H_3{=}NH\\C_6H_3{-}NH_2\end{cases}>O$ konstituiert.

Pyrogallol liefert mit Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen auf 200° Galleïn, $C_{20}H_{12}O_8$, als braunrotes Pulver, welches in Kali- und Natronlauge mit blauer, in Ammoniak mit violetter Farbe sich löst, bei 180° unter Wasserabspaltung in Galleïnanhydrid, $C_{20}H_{10}O_7$, und durch naszierenden Wasserstoff in Gallin, $C_{20}H_{14}O_7$, verwandelt wird.

Wie Phtalsäureanhydrid geben auch die Anhydride mancher zweibasischen Säuren der Fettreihe, so namentlich das Anhydrid der Bernsteinsäure, mit Phenolen und aromatischen Aminen Kondensationsprodukte.

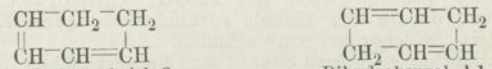
Verbindungen mit reduziertem Benzolkern.

Im Benzol und seinen Derivaten haben wir Verbindungen kennen gelernt, welche sich von den Fettkörpern dadurch unterscheiden, dass in ihnen sechs ringförmig, abwechselnd mit einfacher und mit doppelter Bindung, aneinander gebundene Kohlenstoffatome enthalten sind. Wie wir gesehen haben, zeichnen sich diese Verbindungen im allgemeinen durch ihre Beständigkeit und durch die leichte Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome durch irgend welche Radikale aus. Bei fast allen Umsetzungen, welche die „aromatischen" Verbindungen erleiden, bleibt der „Sechskohlenstoffring" bestehen. Es gelingt auch nur schwer, die ringförmige Bindung der sechs Kohlenstoffatome zu sprengen. Dagegen vermögen die aromatischen Verbindungen, ohne dass der Kohlenstoffring sich löst, noch Wasserstoff aufzunehmen und wasserstoffreichere Verbindungen zu bilden, welche in ihren Eigenschaften sich von den aromatischen Verbindungen unterscheiden und den Fettkörpern nähern. Man hat deshalb diese Verbindungen als *alicyklische* bezeichnet.

Wenn wir uns erinnern, dass im Benzol, C_6H_6, drei Doppelbindungen vorhanden sind, welche zu einfachen sich lösen lassen, ohne dass die ringförmige Aneinanderschliessung der sechs Kohlenstoffatome geändert wird, so ist leicht zu verstehen, dass durch Aufnahme von Wasserstoff die Benzolderivate drei Verbindungsreihen zu liefern imstande sind, je nachdem eine, oder zwei oder alle drei Doppel-

bindungen des Benzolkerns zu einfachen gelöst werden. Aus Benzol selbst würden die Verbindungen C_6H_8, C_6H_{10} und C_6H_{12} sich ableiten. Von diesen hydrierten Benzolen verhält sich das Hexahydrobenzol C_6H_{12} oder Hexamethylen und ebenso seine Derivate, vollständig wie die um zwei Wasserstoffatome reicheren entsprechenden Hexanverbindungen, das Dihydrobenzol, C_6H_8, und das Tetrahydrobenzol, C_6H_{10}, wie die um 2 H reicheren ungesättigten Fettkörper. Sie verbinden sich wie diese leicht mit Chlor, Brom, Jod, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sie polymerisieren sich leicht u. s. f.

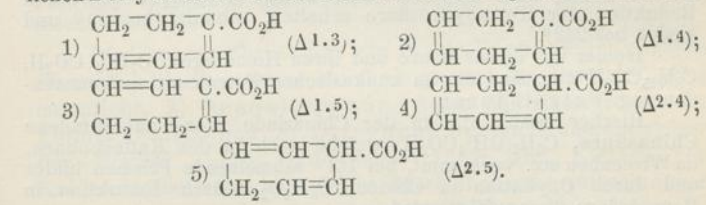
Bei diesen hydrierten Benzolverbindungen ist die Anzahl der Isomeren weit grösser als bei den entsprechenden aromatischen Körpern, weil hier auch die gegenseitige Stellung der Doppelbindungen und deren Stellung zu den Seitenketten in Betracht kommt. So sind schon zwei Dihydrobenzole möglich:



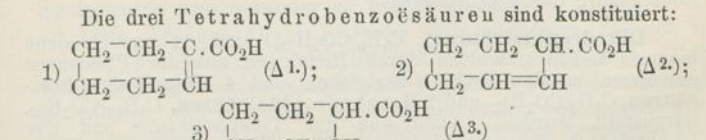
Dihydrobenzol $\Delta^{1.3}$ Dihydrobenzol $\Delta^{1.4}$

(Man kennzeichnet diese Isomeren durch Angabe der Lage der Doppelbindungen „Δ". Δ^1 z. B. bedeutet Doppelbindung zwischen Kohlenstoff 1 und Kohlenstoff 2.)

Ist eins der Wasserstoffatome durch irgend ein Radikal ersetzt, so sind bei den Dihydroprodukten fünf Isomere möglich, bei den Tetrahydroprodukten drei Isomere, während nur ein Hexahydroprodukt bekannt ist. Die fünf möglichen Dihydrobenzoësäuren z. B. haben folgende Konstitution:



Die drei Tetrahydrobenzoësäuren sind konstituiert:



Sind zwei Wasserstoffatome durch Radikale ausgetauscht, so ist die Zahl der möglichen Isomeren noch weit grösser. So sind z. B. 11 Dihydrophtalsäuren möglich, abgesehen von 4 stereoisomeren Formen u. s. f.

Dihydrobenzol, C_6H_8, siedet bei 81° und vereinigt sich mit 4 Br und mit 2 HBr zu gesättigten Verbindungen. **Tetrahydrobenzol,** C_6H_{10}, siedet bei 82° und vereinigt sich mit HBr zu $C_6H_{11}Br$. **Hexahydrobenzol, Hexamethylen,** C_6H_{12}, ist Hauptbestandteil des kaukasischen Petroleums und siedet bei 81°. Ein Chlorderivat des Hexamethylens, Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, entsteht durch Einleiten von Chlor in Benzol und ist in 2 Modifikationen (vom Schmelzpunkt 157° und 310°) bekannt.

Hexahydrophenol, $C_6H_{11}OH$, schmilzt bei 15° und siedet bei 160°. Es riecht nach Amylalkohol.

Chinit (Hexahydro-hydrochinon), $C_6H_{10}(OH)_2$, durch Reduktion seines Ketons erhalten, schmilzt bei 143°. Das Keton, **Tetrahydrochinon,** $C_6H_8O_2 = CO<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CO$, bildet sich leicht aus seiner Dicarbonsäure, der Succinylbernsteinsäure (s. S. 144).

Hierher gehören auch der **Inosit,** $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$, (S. 182) und der in den Eicheln vorkommende **Quercit,** $C_6H_{12}O_5 = C_6H_7(OH)_5$, welcher bei 235° schmilzt.

Von hierher gehörigen Säuren sind hervorzuheben: **Dihydrobenzoësäure,** $C_6H_7CO_2H$, (Schmelzp. 94°) durch Oxydation ihres Aldehyds, $C_6H_7.CHO$, welcher aus dem Ecgonin als ein bei 121° siedendes Oel gewonnen worden ist, erhalten. **Tetrahydrobenzoësäure,** $C_6H_9CO_2H$. 1) Δ^1 Säure $\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2-C.CO_2H\\|\qquad\qquad\quad\|\\CH_2-CH_2-CH\end{smallmatrix}$, bei 29° schmelzend, bei 240° siedend; Δ^2 Säure $\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2-CH.CO_2H\\|\qquad\qquad\quad|\\CH_2-CH=CH\end{smallmatrix}$, bei 234° siedendes Oel. Hexahydrobenzoësäure, $C_6H_{11}.CO_2H$, durch Reduktion der Tetrahydrosäure erhalten, schmilzt bei 29° und siedet bei 232°.

Isomer mit dieser Säure und ihren Homologen, $C_7H_{13}.CO_2H$, $C_8H_{15}CO_2H$ etc., sind die im kaukasischen Petroleum vorkommenden sog. Petrolsäuren.

Hierher gehört die in der Chinarinde zuerst aufgefundene **Chinasäure,** $C_6H_7(OH)_4CO_2H$, welche auch in den Kaffeebohnen, im Wiesenheu etc. vorkommt, bei 161° schmelzende Prismen bildet und durch Oxydation in Chinon, $C_6H_4O_2$, durch Reduktion in Benzoësäure übergeführt wird.

Dihydrophtalsäuren, $C_6H_6(CO_2H)_2$, sind 11 verschiedene Isomere bekannt, welche durch Reduktion aus der Phtalsäure gewonnen worden sind. Desgleichen sind 4 **Tetrahydrophtalsäuren,** $C_6H_8(CO_2H)_2$, und 2 **Hexahydrophtalsäuren,** $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, dargestellt worden. Auch von der Terephtalsäure und der Isophtalsäure sind verschiedene Hydroverbindungen bekannt.

Aetherische Oele.

Von ganz hervorragender Bedeutung ist eine Anzahl von Stoffen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, welche den Namen **Terpene** führen, in den Pflanzen weit verbreitet vorkommen und durch Destillation der Pflanzen mit Wasserdampf gewonnen werden. Sie sind der Hauptbestandteil der **ätherischen Oele**, welche entweder ausschliesslich aus Terpenen bestehen (sauerstofffreie ätherische Oele) oder aus Gemengen von Terpenen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wie ihrer Konstitution in naher Beziehung zu den Terpenen stehen.

Im weiteren Sinne versteht man unter ätherischen Oelen unzersetzt siedende indifferente, d. h. weder saure noch basische Pflanzenstoffe, welche meist flüssig, selten fest sind, kaum löslich in Wasser und sich durch ihre Flüchtigkeit und ihren Geruch von den fetten Oelen unterscheiden. Wegen ihres meist sehr angenehmen Geruchs finden sie vorzugsweise in der Parfümerie Anwendung.

Sämtliche in der Natur vorkommenden ätherischen Oele bestehen aus Gemengen verschiedener Stoffe. Weitaus die meisten enthalten Terpene, doch giebt es einige, z. B. das Rosenöl, welche gesättigte Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe enthalten. Noch mehr aber als die erwähnten sauerstofffreien Bestandteile sind die sauerstoffhaltigen für die Beschaffenheit der ätherischen Oele von Bedeutung, weil diese den Oelen ihren specifischen Geruch verleihen und für deren gewerbliche Verwertung massgebend sind. Ihrer chemischen Natur nach sind die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Oele sehr verschiedenartig: Alkohole, Ester, Aldehyde, Ketone, Phenole, Aether von Phenolen etc. Ihrer Konstitution nach enthalten dieselben entweder ringförmig geschlossene Gruppen oder gehen leicht in solche Stoffe über.

Die Terpene theilt man ein in: 1) Terpene im engeren Sinne des Wortes, deren Molekulargrösse der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht, 2) Sesquiterpene, deren Molekulargrösse der Formel $C_{15}H_{24}$ und 3) Diterpene, deren Molekulargrösse der Formel $C_{20}H_{32}$ entspricht. Diese drei Klassen von Kohlenwasserstoffen sind leicht durch ihre sehr verschiedenen Siedepunkte von einander zu unterscheiden.

Die Terpene $C_{10}H_{16}$ lassen sich wiederum trennen in solche, welche eine Aethylenbindung enthalten und fähig sind, zwei einwertige Atome oder Radikale zu addieren, und in solche, welche zwei Aethylenbindungen enthalten und vier einwertige Atome oder Radikale addieren können. Die

letzteren sind Dihydrocymole, die Konstitution der ersteren ist nicht mit Sicherheit aufgeklärt.

Mit Ausnahme des Camphens sind die Terpene farblose, zwischen 150° und 180° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, welche leicht sich polymerisieren, mit Chlor, Brom, HCl, HBr, HJ, Nitrosylchlorid (NOCl), sich vereinigen und zum Teil an der Luft durch Sauerstoffaufnahme verharzen.

Pinen, Hauptbestandteil des ätherischen Oels der meisten Nadelhölzer, der Terpentinöle, siedet bei 155°, verbindet sich mit einem HCl zu $C_{10}H_{17}Cl$, einer bei 125° schmelzenden, bei 207° siedenden, dem Kampher ähnlich riechenden und als „künstlicher Kampher" bezeichneten Substanz, welche durch Alkalien unter Abspaltung von HCl in Camphen sich verwandelt. Mit NOCl verbindet es sich zu Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$ (Schmelzpunkt 103°), welches durch alkoholische Kalilauge unter Abspaltung von Salzsäure in Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$, sich verwandelt (bei 132° schmelzend), die durch Reduktion in Pinylamin, $C_{10}H_{15}NH_2$, übergeht. Beim Erhitzen geht das Pinen in Dipenten (neben Isopren, C_5H_8, und Polymerisationsprodukte) über. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, welches Dipentendihydrat ist, verwandelt. Bei vorsichtiger Oxydation geht es in Pinol, $C_{10}H_{16}O$, über.

Camphen entsteht ausser aus Pinen auch aus Kampher, ist fest, schmilzt bei 48°, siedet bei 160° und verbindet sich mit HCl zu $C_{10}H_{17}Cl$ (Schmelzpunkt 149°).

Limonen. a. Rechtslimonen ist der Hauptbestandteil des Pomeranzenschalenöls, des Dillöls und des Kümmelöls; im Citronenöl ist es mit Pinen gemeinschaftlich enthalten. Es siedet bei 175°, verbindet sich mit 2 HCl zu $C_{10}H_{18}Cl_2$ (bei 50° schmelzend) und mit Brom zu $C_{10}H_{16}Br_4$ (bei 104° schmelzend). b. Linkslimonen, im Fichtennadelöl neben Linkspenten enthalten, siedet bei 175°, verbindet sich mit 2 HCl zu $C_{10}H_{18}Cl_2$ (bei 50° schmelzend) und mit Brom zu $C_{10}H_{16}Br_4$ (bei 104° schmelzend).

Beide Limonene vereinigen sich mit NOCl und liefern gut krystallisierende, aber leicht zersetzliche Nitrosochloride, $C_{10}H_{16}NOCl$, und zwar liefert jedes der beiden Limonene zwei durch ihr Drehungsvermögen verschiedene Nitrosochloride, von denen ein jedes bei der Einwirkung von Aminbasen wiederum zwei verschiedene Nitrolamine giebt, unter denen aber je zwei identisch sind, so dass aus den vier Limonennitrosochloriden nur vier voneinander verschiedene Nitrolamine zu erhalten sind.

c. Inaktives Limonen, Dipenten, Cinen ist in *Oleum cinae* neben Cineol, $C_{10}H_{18}O$, enthalten, entsteht aber auch aus Pinen und Camphen durch Erhitzen auf 250°, aus Terpinhydrat

durch Wasserabspaltung und aus Rechts- und Linkslimonen. Es siedet bei 175°, verbindet sich mit 2 HCl zu $C_{10}H_{18}Cl_2$ (bei 50° schmelzend) und mit 4 Br zu $C_{10}H_{16}Br_4$ (bei 125° schmelzend). Vom Dipenten leiten sich ab das Terpineol, $C_{10}H_{17}OH$, (Siedepunkt 218°), das Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, und das Cineol, $C_{10}H_{18}O$.

Sylvestren, der Hauptbestandteil des schwedischen und russischen Terpentinöls, siedet bei 175° und verbindet sich mit 2 HCl zu bei 72° schmelzendem $C_{10}H_{18}Cl_2$. Es ist ein rechts- und ein linksdrehendes Sylvestren bekannt.

Phellandren kommt im Wasserfenchel vor und geht leicht in Dipenten über.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*, $C_{10}H_{16}$, der Repräsentant der sauerstofffreien ätherischen Oele. 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, während als Rückstand das Kolophonium zurückbleibt.

Es ist eine farblose, eigentümlich und unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei etwa 160° siedet. Es löst Phosphor, Schwefel, Harze, Kautschuck und wird in den Gewerben zu Harz- und Oelfirnissen benutzt. Man unterscheidet: das deutsche, von *Pinus sylvestris* und *Abies excelsa*, das französische, von *Pinus maritima*, das venetianische, von *Larix europaea*, das englische, von *Pinus australis* etc., das russische und das schwedische Terpentinöl stammen auch von *Pinus sylvestris*.

An der Luft nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf, wird dick und verharzt. Der absorbierte Sauerstoff zeigt alle Reaktionen 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 $2H_2O$ auf und verwandelt sich in eine krystallisierende Substanz, Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, welches mit $1H_2O$ in grossen Tafeln krystallisiert, Terpinhydrat, bei 100° wasserfrei wird, bei 105° schmilzt und in Nadeln sublimiert. — Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es tiefgreifend zersetzt, es entsteht Blausäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Terephtalsäure und Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$. Aus dem Terpentinölbromid, $C_{10}H_{16}Br_2$ (durch Einwirkung von Brom auf Terpentinöl erhalten), entsteht durch Abspaltung von 2 HBr p-Cymol, $C_{10}H_{14}$.

Rosenöl ist der Hauptsache nach ein Gemenge eines festen Kohlenwasserstoffs, $C_{16}H_{34}$, mit einem bei 216° siedenden Alkohol, welcher auch der Hauptbestandteil des Geraniumöls ist und Geraniol heisst. Derselbe, $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzt, ist ein Alkohol der Fettreihe, welcher bei der Oxydation in einen Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, und in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Geraniolsäure) übergeht.

Der Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$ (Geranial), kommt auch im Citronenöl und namentlich im Lemongrasöl vor und heisst Citral. Mit Aceton vereinigt sich das Citral unter Wasserabspaltung zu einem Keton: Pseudojonon, $C_{13}H_{20}O$, welches sich leicht umlagert zu dem gleich zusammengesetzten **Jonon**. Das Pseudojonon ist ebenso wie das Citral und das Geraniol ein ungesättigter Fettkörper, dagegen ist das Jonon, welches in zwei Modifikationen, als α- und β-Jonon entsteht, ein hydriertes Benzolderivat. Es ist isomer dem in der Veilchenwurzel vorkommenden Iron, $C_{13}H_{20}O$, welches der Träger des Veilchenduftes ist, und besitzt auch denselben Geruch wie dieses.

In naher Beziehung zu den ätherischen Oelen stehen die sogen. **Kampher.**

In den Höhlungen alter Stämme eines auf Sumatra und Borneo wachsenden Baumes *(Dryobalanops Camphora)* findet sich **Borneokampher** oder Borneol, $C_{10}H_{18}O$, ein bei 206° schmelzender, bei 212° siedender Körper, der brennend schmeckt, den eigentümlichen Kamphergeruch zeigt, in Wasser unlöslich ist und die Polarisationsebene nach rechts dreht. Mit Chlorwasserstoffsäure liefert er ein Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit anderen Säuren esterartige Verbindungen. Durch Salpetersäure wird er in gemeinen Kampher übergeführt. Im Baldrianöl kommt ein linksdrehendes und ein inaktives Borneol vor.

Kampher, *Camphora*, Japankampher, $C_{10}H_{16}O$, findet sich im Kampherbaum (in China und Japan einheimisch), bildet eine weisse durchscheinende Masse, riecht eigentümlich, schmeckt brennend, schmilzt bei 175° und siedet bei 205°. Er lässt sich mit dem Messer schneiden, doch schwer pulverisieren, leichter nach dem Anfeuchten mit Alkohol. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure, konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure löslich. Kleinere Partikel schwimmen auf Wasser mit rotierender Bewegung. Beim Erhitzen verbrennt er mit russender Flamme. Er dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts.

Im Oel von *Matricaria Parthenium* findet sich linksdrehender Kampher, und aus Camphen kann man inaktiven Kampher darstellen.

Mit Brom vereinigt sich Kampher zu dem Additionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2O$, das durch Destillation unter Austritt von HBr in $C_{10}H_{15}BrO$, Monobromkampher, sich verwandelt.

Durch wasserentziehende Substanzen (Phosphorsäure, Zinkchlorid) wird Kampher in p-Cymol, $C_{10}H_{14}$, verwandelt, gleichzeitig

aber auch tiefgreifend zersetzt, indem sich Methylbenzol (Toluol), Dimethylbenzol (Xylol), Trimethylbenzol (Pseudocumol) bilden.

Bei 300° mit Kalilauge digeriert, nimmt er die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich in Kampholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$.

Durch Einwirkung von Natrium verwandelt er sich in Borneokampher, $C_{10}H_{18}O$. Zuerst bildet sich die Natriumverbindung sowohl des Borneokamphers, als auch des Kamphers selbst: $2\,C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{17}NaO + C_{10}H_{15}NaO$, von denen die erstere durch die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser in Borneokampher zerlegt wird.

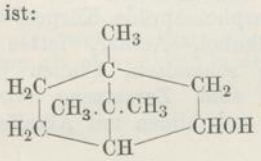
Durch Erhitzen mit Jod geht Kampher in Cymolphenol oder Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$, über: $C_{10}H_{16}O + J_2 = C_{10}H_{14}O + 2\,HJ$.

Mit Salpetersäure gekocht, liefert der Kampher **Kamphersäure**, $C_{10}H_{16}O_4$, welche bei 187° schmilzt, rechtsdrehend ist und leicht in ihr bei 221° schmelzendes Anhydrid übergeht.

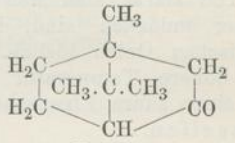
Bei weiterer Oxydation geht die Kamphersäure in **Kamphoronsäure** (Trimethyltricarballylsäure), $C_9H_{14}O_6$, über.

Es giebt noch eine linksdrehende, eine inaktive Kamphersäure und drei Isokamphersäuren.

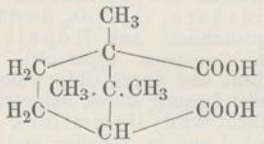
Die Konstitution des Borneols, des Kamphers und der Kamphersäure ist:



Borneol.



Kampher.



Kamphersäure.

Dem Kampher isomer ist das Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, in manchen Fenchelölen vorkommend, ein bei 6° erstarrendes, bei 192° siedendes Oel, welches zu einem Alkohol, Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$ (bei 40° schmelzend, bei 201° siedend), reduziert werden kann. Das Fenchon verhält sich in chemischer Beziehung dem Kampher völlig gleich.

Menthol, *Menthakampher*, $C_{10}H_{20}O$, der wesentlichste Bestandteil des Pfefferminzöls, riecht nach Pfefferminz, schmilzt bei 42° und siedet bei 213°. Es ist ein Alkohol, welcher bei der Oxydation in das Keton Menthon, $C_{10}H_{18}O$, (bei 207° siedendes Oel), durch Salzsäure in das Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, durch konzentrierte Schwefelsäure in den Kohlenwasserstoff Menthen, $C_{10}H_{18}$, übergeführt werden kann.

Cineol, $C_{10}H_{18}O$, kommt in vielen ätherischen Oelen vor und ist eine bei 176° siedende, kampherähnlich riechende Flüssigkeit. Durch Salzsäure wird es in Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, übergeführt.

Terpineol, $C_{10}H_{16}O$, entsteht aus Terpinhydrat, schmilzt bei 35° und siedet bei 218°.

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 konsistentere 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 und bilden mit Alkalien die Harzseifen.

Im Terpentin kommt Kolophonium vor, welches hauptsächlich aus Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$, besteht; das Kopaivaharz besteht hauptsächlich aus Kopaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$; Guajakharz (von *Guajacum officinale*), rotbraune 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; Gummilack oder Schellack ist leicht löslich in Alkohol und in Alkalien und dient zur Bereitung von Firnissen und von Siegellack; Perubalsam enthält neben Harz Zimtsäure, Cinnamëin und Styracin (s. S. 232); Storax enthält neben Harz Styracin, Zimtsäure und Styrol, C_8H_8; Tolubalsam enthält neben verschiedenen Harzen Zimtsäure, Benzoësäure und ein bei 170° siedendes ätherisches Oel; Aloë, eine tiefbraune (aus *Aloë capensis*) oder rotbraune (aus *Aloë succotrina*) amorphe Masse, aus welcher Wasser das Aloïn (s. später) auflöst; Jalapenharz, eine gelblich braune Masse, und Mastix, hellgelbe Körner von balsamischem Geruch und Geschmack.

Gummiharze sind: Ammoniakgummi, der Milchsaft von *Dorema Ammoniacum*, aus gelben bis gelbbraunen Körnern bestehend und beim Schmelzen mit Kaliumhydrat neben flüchtigen Fettsäuren und Oxalsäure Resorcin liefernd; Galbanumharz, der Milchsaft von *Ferula erubescens;* Stinkasant, *Asa foetida,* der

Milchsaft von *Scorodosma foetidum*, ein übelriechendes bräunliches Harz, das seinen Geruch einem bei 135° unter Zersetzung siedenden schwefelhaltigen Oele, $C_{12}H_{22}S_2$, verdankt; Euphorbium, von *Euphorbia resinifera*, dessen wirksamer Bestandteil *Euphorbon* ist; endlich Elemiharz, Gummigutt, Weihrauch und Myrrhe.

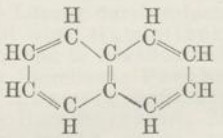
Den Harzen nahe verwandt ist der Kautschuk. Viele Bäume, besonders die Euphorbiaceen, liefern, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen Saft, der an der Luft allmählich zu einer elastischen Masse erhärtet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$. Wird Kautschuk mit Schwefel behandelt, so wird er bedeutend elastischer, er heisst dann vulkanisierter Kautschuk. Aus Ostindien stammt ein dem Kautschuk sehr ähnlicher Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, die Guttapercha. Sie ist der Saft eines Baumes aus der Familie der *Sapoteen* und wird in ähnlicher Weise wie der Kautschuk gewonnen.

Fossile Harze sind Bernstein, welcher neben Harz ein Oel (Bernsteinöl) und Bernsteinsäure enthält; Asphalt oder Judenpech, wahrscheinlich durch Verharzung des Steinöls entstanden, schwarze, bei ca. 100° schmelzende Masse; und Ozokerit, welcher fast reines Paraffin ist und nach der Reinigung als „Ceresin“ in den Handel kommt.

Naphtalin.

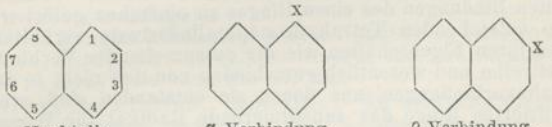
Im Steinkohlenteer findet sich in sehr reichlicher Menge ein Kohlenwasserstoff, welcher stets sich bildet, wenn organische Stoffe selbst der einfachsten Konstitution, wie z. B. Alkohol, Essigsäure, bei Luftabschluss zur Rotglut erhitzt, in vorzüglicher Quantität jedoch, wenn hoch konstituierte organische Stoffe bei Rotglut der trockenen Destillation unterworfen werden: **Naphtalin**, $C_{10}H_8$. Es bildet weisse, rhombische Blätter, besitzt unangenehmen Geruch und brennenden Geschmack, schmilzt bei 79° und siedet bei 218°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird es in Oxalsäure und Phtalsäure übergeführt: $C_{10}H_8 + 8\,O = C_2H_2O_4 + C_8H_6O_4$.

Seine Konstitution ist:



In einem Benzolring sind an zwei benachbarten Stellen die Wasserstoffe durch den zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest C_4H_4 oder $\overline{\ }CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}$ vertreten. Dieses C_4H_4 ist aber nichts anderes als ein Stück Benzolring, da die abwechselnd einfache und doppelte Bindung bei ihm wiederkehrt und es an den anderen Benzolring sich so anschliesst, dass ein neuer Benzolring entsteht. Dadurch gewährt das Naphtalin das Bild eines doppelten, sozusagen zusammengeschweissten Benzolringes.

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 Naphtalin durch ein Doppelsechseck, die Orte der acht H durch eingeschriebene Ziffern und das substituierende Radikal mit X, so würden die beiden isomeren Verbindungen möglich sein:



Naphtalin. α-Verbindung. β-Verbindung.

Wenn zwei Wasserstoffatome im Naphtalin durch zwei miteinander identische Elemente oder Atomgruppen ausgetauscht sind, so sind zehn Isomere möglich, indem die beiden substituierenden Radikale die gegenseitige Stellung einnehmen können: 1:2; 1:3; 1:4, 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 2:3; 2:6; 2:7; (2:4 ist identisch mit 1:3, 2:5 mit 1:6, 2:8 mit 1:7, was sofort einleuchtet, wenn man in anderer Richtung die Kohlenstoffatome zählt).

Sind die beiden in das Naphtalin für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Radikale untereinander verschieden, so sind vierzehn Isomere möglich. Es sind nämlich sieben Isomere möglich, wenn das eine der beiden Radikale in der α-Stellung und ebenso sieben Isomere, wenn es sich in der β-Stellung befindet.

Bei Eintritt von mehr als zwei Atomgruppen ist selbstverständlich die Zahl der Isomeren noch weit grösser.

Die Verbindungen, welche durch Eintritt von zwei Radikalen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen entstehen, verhalten sich wie die Orthoderivate des Benzols. Ganz ähnlich verhalten sich in Bezug auf leichte Anhydridbildung und Kondensation die Verbindungen, welche die beiden H an den Kohlenstoffen 1 und 8 oder 4 und 5 ersetzt enthalten. Man bezeichnet diese Stellung als Peristellung.

Beim Einleiten von Chlor in Naphtalin entstehen Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, und Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$ (bei 182° schmelzend). Beim Destillieren spalten beide HCl ab und gehen in Mono- und Dichlornaphtalin über.

α-Monochlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, siedet bei 263°; β-Chlornaphtalin, schmilzt bei 61° und siedet bei 256°.

Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$, ist in allen zehn Isomeren bekannt.

Wenn Naphtalin in heisser alkoholischer Lösung mit Natrium versetzt wird, so entstehen Naphtalindihydrür, $C_{10}H_{10}$ (bei 15° schmelzend, bei 215° siedend), und Naphtalintetrahydrür, $C_{10}H_{12}$, ein bei 205° siedendes Oel.

Leichter als das Naphtalin selbst vermögen die verschiedensten Naphtalinderivate vier Wasserstoffe aufzunehmen, wodurch die doppelten Bindungen des einen Ringes zu einfachen gelöst werden. Die so entstehenden Tetrahydronaphtalinderivate verhalten sich in allen ihren Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe und wesentlich verschieden von den nicht hydrierten Naphtalinverbindungen, aus denen sie entstanden sind, wenn sie im hydrierten Ringe das substituierende Radikal für Wasserstoff enthalten, dagegen wie echte Benzolderivate, wenn das substituierende Radikal im nicht hydrierten Ringe sich befindet. So z. B. ist das von $C_{10}H_{12}$ sich herleitende $C_{10}H_{11}OH$ ein sekundärer Alkohol oder ein Phenol, je nachdem das OH im hydrierten oder nicht hydrierten Ring sich befindet.

Durch Salpetersäure erhält man Nitrosubstitutionsprodukte: **Nitronaphtalin**, $C_{10}H_7(NO_2)$. Die α-Verbindung bildet gelbe, rhombische, bei 61°, die β-Verbindung bei 79° schmelzende Krystalle. Die verschiedenen Di-, Tri- und Tetranitronaphtaline können übergangen werden.

Die Salpetersäure wirkt jedoch nicht nur sustituierend auf Naphtalin ein, sondern auch oxydierend, unter Sprengung der einen Seite des Naphtalindoppelringes und Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Naphtalin leicht in Sulfosäuren übergeführt.

α-Naphtalinsulfosäure entsteht bei niederer Temperatur, ist zerfliesslich und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Schwefelsäure und Naphtalin.

β-Naphtalinsulfosäure entsteht bei höherer Temperatur (bei 160°), ist nicht zerfliesslich und zerfällt nicht beim Erhitzen mit Wasser.

Werden die Naphtalinsulfosäuren mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so wird die Gruppe SO_3H gegen OH ausgetauscht, und man erhält neben schwefligsaurem Kalium Naphtole:

$$C_{10}H_7.SO_3H + 2KHO = C_{10}H_7.OH + K_2SO_3 + H_2O.$$

α-Naphtol, $C_{10}H_7.(OH)$, bildet bei 94° schmelzende und bei 280° destillierende Nadeln. **β-Naphtol**, $C_{10}H_7(OH)$, bildet bei 122° schmelzende, bei 286° siedende Blättchen.

Aus den beiden Naphtolen sind Aether, Sulfosäuren und Nitroprodukte in grosser Zahl dargestellt worden. Ein vom α-Naphtol sich ableitendes Dinitronaphtol ist ein gelber Farbstoff (Naphtalingelb). Ebenso finden die Sulfosäuren der beiden Naphtole zur Darstellung von Azofarbstoffen (S. 212) vielfache Anwendung.

Von den 14 isomeren Naphtolsulfosäuren, welche sämtlich bekannt sind und zur Bereitung von Farbstoffen Anwendung finden, besitzt die Naphtolsulfosäure 1:8 dadurch Interesse, dass sie in freiem Zustande in ihr inneres Anhydrid, $C_{10}H_6<\begin{matrix}O\\SO_2\end{matrix}>$, Naphtolsulton übergeht.

Durch Natrium können die beiden Naphtole in Tetrahydronaphtole, $C_{10}H_{11}OH$, übergeführt werden, und zwar nimmt lediglich der hydroxylfreie Ring die 4 H auf.

Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$. Es sind alle theoretisch möglichen Isomeren bekannt. Sie werden entweder durch Reduktion der Naphtochinone oder durch Schmelzen von Naphtalindisulfosäuren bezw. von Naphtolsulfosäuren mit Kaliumhydroxyd erhalten.

Naphtochinone, $C_{10}H_6O_2$. α-Naphtochinon, durch Oxydation des Naphtalins oder Amido-α-Naphtols mit Chromsäure darstellbar, bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 125° und ist in Alkohol, Aether und Eisessig löslich. β-Naphtochinon, durch Oxydation des Amido-β-Naphtols erhalten, bildet rote, bei 115° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

α-Naphtochinon ist $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CH\\ \|\\ CO-CH\end{matrix}$, β-Naphtochinon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,CO\\ |\\ CH=CH\end{matrix}$.

Durch Destillation von naphtalinsulfosaurem Kalium mit Cyankalium erhält man Cyannaphtalin, $C_{10}H_7CN$.

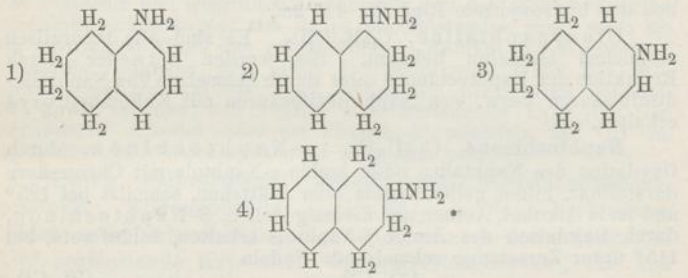
α-Cyannaphtalin, $C_{10}H_7.CN$, bei 37° schmelzend und bei 298° siedend, bleibt einmal geschmolzen auch nach dem Erkalten längere Zeit flüssig. β-Cyannaphtalin schmilzt bei 66° und siedet bei 305°. Durch Kochen mit Kali gehen beide Cyanide in die entsprechenden Carbonsäuren (Naphtoësäuren) über.

α-Naphtoësäure, $C_{10}H_7.CO_2H$, schmilzt bei 160°; **β-Naphtoësäure** schmilzt bei 184°.

Naphtylamine, $C_{10}H_7NH_2$. α-Naphtylamin, durch Reduktion des Nitronaphtalins darstellbar, schmilzt bei 50°, riecht unangenehm und wird durch oxydierende Substanzen dunkel gefärbt; β-Naphtylamin, durch Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniak darstellbar, schmilzt bei 112° und ist geruchlos. Bei Gegenwart von schwefligsaurem Ammonium werden beide Naphtole sehr leicht durch Ammoniak in Naphtylamine übergeführt. Beide Amidonaphtaline, namentlich aber deren Sulfosäuren, finden zur Darstellung vieler Azofarbstoffe mannigfache Anwendung.

Die Amidoderivate des Naphtalins werden durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen übergeführt, z. B. salzsaures Naphtylamin durch salpetrigsaures Natrium in Diazonaphtalinchlorid, $C_{10}H_7N{=}NCl$. Ebenso können sie in Azoverbindungen, Hydrazoverbindungen, Hydrazinverbindungen übergeführt werden. Diese Naphtalinderivate verhalten sich wie die entsprechenden Benzolderivate und können deshalb hier übergangen werden.

Die beiden Naphtylamine sind durch Natrium bei Gegenwart von Alkohol in Tetrahydronaphtylamine verwandelt worden, und zwar ist es gelungen, bei beiden sowohl den die Amidogruppe besitzenden Ring als auch den anderen zu reduzieren. Man kennt also vier Tetrahydronaphtylamine, deren Konstitution durch folgende Formeln, bei denen die C nicht gezeichnet sind, anschaulich werden:



Die Verbindungen 1 und 3 verhalten sich vollständig wie die Naphtylamine selbst, sie liefern mit salpetriger Säure Diazoverbindungen und mit anderen Diazoverbindungen Azofarbstoffe. Die Verbindungen 2 und 4 dagegen verhalten sich wie Aminbasen der Fettreihe, sie geben mit salpetriger Säure ein schwer zersetzliches Salz, aber keine Diazoverbindung und mit aromatischen Diazoverbindungen keine Azofarbstoffe.

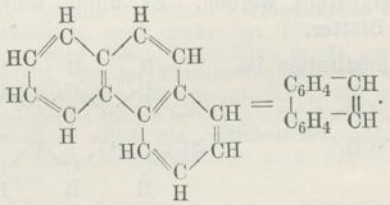
Unterchlorige Säure wirkt auch Doppelverbindungen der einen Hälfte lösend, man erhält zunächst $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$: $C_{10}H_8 + 2\,HClO = C_{10}H_{10}Cl_2O_2$, welches durch Kalilauge seine beiden Cl gegen 2 OH austauscht und $C_{10}H_8(OH)_4$, Naphtenalkohol, bildet.

Neben dem Naphtalin kommen im Steinkohlenteer Methylnaphtalin, $C_{10}H_7.CH_3$, Dimethylnaphtalin etc., wahrscheinlich stets in mehreren Modifikationen vor. Es sind hochsiedende Oele.

Wie im Naphtalin zwei Benzolringe miteinander verschweisst sind, so sind in dem im Steinkohlenteer vorkommenden **Inden**, C_9H_8, ein sechsgliedriger Benzolring und ein fünfgliedriger Ring miteinander verschweisst: $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ CH_2 \end{matrix} > CH$. Es ist ein bei 178°

siedendes Oel. In ihm sind die beiden H des CH_2 am leichtesten ersetzbar. Durch Reduktion geht es in Hydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$ (bei 177° siedend), über.

Wie beim Naphtalin eine eigentümliche Verdoppelung des Benzolringes anzunehmen ist, so können noch mehrere solcher Fortsetzungen des Benzolringes gedacht werden. Da der Benzolring aus drei Paaren von Kohlenstoffatomen besteht, die untereinander 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 Struktur erzeugt:



Dieser Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ heisst **Phenanthren.**

Es ist wie das Benzol und das Naphtalin ein Bestandteil des Steinkohlenteers und wird auch erhalten, wenn Dibenzyl, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$, oder Stilben, $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$, in Dampfform durch stark glühende Röhren geleitet werden. Es krystallisiert in Blättchen, die bei 100° schmelzen und bei 340° sieden. Durch Oxydation geht es in sein Chinon, $C_{14}H_8O_2 = \begin{matrix}C_6H_4.CO\\C_6H_4.CO\end{matrix}$ (orangegelbe, bei 198° schmelzende Nadeln), und in eine Dicarbonsäure, Diphensäure (Diphenyldicarbonsäure), $C_{14}H_{10}O_4 = \begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\C_6H_4.CO_2H\end{matrix}$, über, welche ihrerseits in Diphenyl, $C_6H_5.C_6H_5$, umgewandelt werden kann.

Methylisopropylphenanthren ist das im Teer harzreicher Nadelhölzer vorkommende **Reten**, $C_{18}H_{18}$, welches bei

98° schmilzt, bei 394° siedet und leicht in sein Chinon, $C_{18}H_{16}O_2$, übergeführt werden kann.

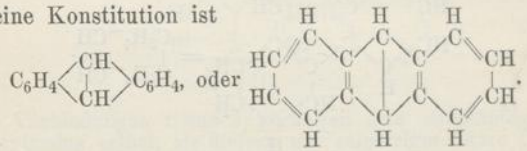
Ein weiterer phenanthrenartig konstituierter, im Steinkohlenteer vorkommender Kohlenwasserstoff ist

Chrysen, $C_{18}H_{12} = \begin{array}{l} C_6H_4{-}CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_{10}H_6{-}CH \end{array}$ (also Phenanthren, in welchem statt eines Benzolrestes ein Naphtalinrest enthalten ist). Es schmilzt bei 250°, destilliert in Rotglut und krystallisiert in farblosen Blättchen, ist aber gewöhnlich gelb gefärbt. Durch Chromsäure wird es in Chrysochinon, $C_{18}H_{10}O_2$, übergeführt.

Picen, $C_{22}H_{14} = \begin{array}{l} C_{10}H_6{-}CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_{10}H_6{-}CH \end{array}$, im Braunkohlenteer enthalten, schmilzt bei 364°.

Isomer dem Phenanthren ist das **Anthracen**, von welchem eine Reihe wichtiger Farbstoffe und anderer Pflanzenstoffe sich herleitet. Es ist ein Bestandteil des Steinkohlenteers und kann durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° dargestellt werden. Es bildet weisse, bei 213° schmelzende Blätter.

Seine Konstitution ist



Anthracen wird durch Natriumamalgam in Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$, durch Chlor in Anthracenbichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, verwandelt. Brom erzeugt Dibromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_2.Br_4$, Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, Anthracencarbonsäure, $C_{14}H_9CO_2H$:

$$C_{14}H_{10} + COCl_2 + H_2O = C_{14}H_9(CO_2H) + 2HCl.$$

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$, entsteht beim Erhitzen von Anthracen mit Chromsäure, bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 285° und siedet bei 382°. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert es Anthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$, deren Kalium- oder Natriumsalz mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, unter gleichzeitiger Oxydation die Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht, so dass ein Körper $C_{14}H_6(OH)_2O_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2$. (1. 2) entsteht, Dioxyanthrachinon oder Alizarin.

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, der wichtige Farbstoff der Krappwurzel, kommt in der Pflanze als Glycosid vor, aus welchem es durch eine Art Gärung entsteht.

In der Krappwurzel (*Rubia tinctorium*) ist Ruberythrin, $C_{26}H_{28}O_{14}$, enthalten, welches durch Fermente oder durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Zucker und Alizarin zerfällt: $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4$.

Alizarin krystallisiert mit $3H_2O$ in gelbroten Prismen, die bei 100° unter Wasserverlust rot werden und bei stärkerem Erhitzen in roten Nadeln sublimieren. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich, dagegen löst es sich leicht in Alkalien mit purpurroter Farbe auf. Die alkalische Lösung zeigt schöne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure ist es, ohne Veränderung zu erleiden, mit roter Farbe löslich und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Hydroalizarin, $C_{14}H_{10}O_4$, verwandelt, durch Salpetersäure in ein Nitroprodukt.

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 (Krapplacke), es wird daher durch diese Stoffe aus seiner Lösung in Alkalien gefällt. In der Türkischrot-Färberei wird die Thonerdeverbindung des Alizarins erzeugt, indem die mit Alaunlösung getränkten (gebeizten) Zeuge in die Alizarinlösung gelegt werden, so dass in der Faser selbst die unlösliche Verbindung sich bildet.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das Alizarin zu Anthracen reduziert.

Neben Alizarin kommt in der Krappwurzel ein Trioxyanthrachinon vor: **Purpurin**, $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$ (1. 2. 4). Es entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des künstlichen Alizarins, ist in Wasser und Alkalien löslich (auch seine Thonerdeverbindung ist löslich) und färbt auf Thonerdebeize scharlachrot.

Durch Erhitzen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure erhält man höher hydroxylierte Anthrachinone, welche als Alizarinbordeaux bekannte Farbstoffe Verwendung finden.

Dem Alizarin homolog ist ein in den Wurzeln des Rhabarbers vorkommender gelber Farbstoff, **Chrysophansäure**, $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$, welche als leicht in Zucker und die Säure spaltbares Glycosid, Chrysophan, $C_{27}H_{30}O_{14}$, enthalten ist, in gelbroten, bei 162° schmelzenden Nadeln krystallisiert und durch Erhitzen mit Zinkstaub zu Methylanthracen reduziert wird.

Im Goa- oder Arrarobapulver (einer pulverigen Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger in Indien und Brasilien einheimischen Bäume) (*Arrarobo, Angelim amargoso*) befindet sich als Hauptbestandteil eine in gelben Blättchen oder Nadeln krystallisierende Verbindung, das Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$, welches bei

178° 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:

$$C_{30}H_{26}O_7 + 4\,O = 2\,C_{15}H_{10}O_4 + 3\,H_2O.$$

Man benutzt das Chrysarobin wegen seiner Sauerstoff absorbierenden Eigenschaft als Mittel gegen Hautflechten etc.

Neben Chrysophansäure ist in geringer Menge im Rhabarber das dem Purpurin homologe Emodin, $C_{15}H_{10}O_5$, enthalten.

Glycoside.

Glycoside sind in den Pflanzen vorkommende Verbindungen von Zucker (meist Traubenzucker) mit anderen Stoffen, welche durch die Einwirkung von Fermenten, von Säuren und Alkalien in ihre Bestandteile zerfallen. Da die meisten Pflanzen solche Fermente enthalten, so findet dieser Zerfall der Glycoside in Zucker und den anderen Bestandteil schon statt, wenn die zerkleinerten Pflanzen mit Wasser längere Zeit in Berührung bleiben. Wir haben bereits früher einige Glycoside kennen gelernt, z. B. Ruberythrinsäure, die Verbindung von Zucker mit Alizarin etc.

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 Blättchen, besitzt schwach bitteren Geschmack und wird durch das in den Mandeln enthaltene Emulsin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zerlegt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + HCN + C_7H_6O.$$

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° schmelzen und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Durch Fermente, z. B. Emulsin, zerfällt es in Zucker und Salicylalkohol (Saligenin), durch verdünnte Säuren in Zucker und Saliretin, eine harzige, durch Zersetzung des Saligenins entstandene Substanz:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2.$$

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, findet sich im Cambialsaft der Coniferen, bildet glänzende Nadeln, schmilzt bei 185° und ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich. Durch Fermente spaltet es sich in Zucker und Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_3(OH).(OCH_3).C_3H_4OH$, durch Oxydation wird es in Zuckervanillinsäure, $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O$, übergeführt.

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, kommt in der Rosskastanie vor, bildet schwach bitter schmeckende Prismen und wird durch Säuren in Zucker und Aesculetin, $C_9H_6O_4 + H_2O$, gespalten.

Quercitrin, $C_{36}H_{38}O_{20}$, kommt in der Rinde von *Quercus tinctoria* vor und ist ein gelbes Pulver, welches mit Säuren in Isodulcit, $C_6H_{12}O_5$, und in Quercetin, $C_{24}H_{16}O_{11}$, zerfällt. Letzteres, welches auch im Thee und in anderen Pflanzen vorkommt, ist ein gelbes Pulver und zerfällt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Phloroglucin und Quercetinsäure, $C_{18}H_{12}O_9$.

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:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5N.CS + KHSO_4.$$

Convolvulin, $C_{31}H_{50}O_{16}$, in der Jalapawurzel enthalten, ist eine amorphe, bei 150° schmelzende Masse, die durch Fermente in Zucker und Convolvulinol, $C_{13}H_{24}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, zerfällt. Neben Convolvulin 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 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, $C_{14}H_{22}O_2$.

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*, ist ein Gemisch verschiedener Stoffe, unter denen das sehr stark wirkende Digitoxin und die kaum wirksamen Glycoside Digitonin und Digitaleïn hervorzuheben sind. Es 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 konzentrierter Salzsäure oder Phosphorsäure färbt es sich grün.

Farbstoffe.

Die natürlichen Farbstoffe sind sowohl tierischen wie pflanzlichen Ursprungs, in letzterem Falle meist nicht fertig gebildet, sondern in Form von Glycosiden in den Pflanzen enthalten, und entstehen durch Gärung oder durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien auf die Pflanzenstoffe.

Durch oxydierende Mittel werden die Farbstoffe zerstört, so durch Ozon der Luft und durch Chlor (Chlorbleiche, Rasenbleiche).

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$, im Campecheholz *(Haematoxylon campechianum)* enthalten, bildet gelbe, durchsichtige, süsslich schmeckende Prismen, die in Alkalien mit purpurroter Farbe sich lösen. Seine Lösung in Ammoniak oxydiert sich an der Luft sehr rasch und verwandelt sich in das Ammoniumsalz eines roten Farbstoffs, Hämateïn, $C_{16}H_{10}O_5$.

Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, im Sandelholz enthalten, bildet rote mikroskopische Krystalle und löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, im Fernambukholz enthalten, bildet farblose Prismen, die beim Stehen an der Luft sich gelb, schliesslich rotgelb färben und in verdünnter Natronlauge mit karminroter Farbe sich lösen. Durch Säuren wird die alkalische Lösung entfärbt. Durch Salpetersäure wird es zu Trinitroresorcin oxydiert, und bei der trockenen Destillation liefert es reichlich Resorcin. In alkalischer Lösung oxydiert es sich an der Luft zu Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, welches silberglänzende Blättchen bildet und in Alkalien mit purpurroter Farbe löslich ist.

Carthamin, $C_{14}H_{16}O_7$, im Safflor *(Carthamus tinctorius)* enthalten, ist ein dunkelrotes, grünschillerndes Pulver, in Alkalien mit gelbroter Farbe löslich und in dieser Lösung leicht veränderlich. Es liefert, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, Protocatechusäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)_2$.

Polychroit, $C_{48}H_{60}O_{18}$, im Safran *(Crocus sativus)* enthalten, ist orangerot und zerfällt durch Säuren in Zucker, ein Oel $C_{10}H_{14}O$ und einen roten Körper Crocin, $C_{16}H_{18}O_6$.

In der Curcuma kommt ein gelber Farbstoff vor, **Curcumin**, $C_{10}H_{10}O_3$, welcher bei 165° schmilzt und in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit braunroter Farbe sich löst. Mit Curcumin gelb gefärbtes Papier wird daher durch alkalisch reagierende Flüssigkeiten braunrot, nach dem Trocknen violett. Durch Säuren wird es wieder gelb. Wird ein solches Papier mit Borsäurelösung befeuchtet und getrocknet, so wird es orangerot, und diese Farbe wird durch Säuren nicht verändert, durch verdünnte Alkalien aber blau.

In der Cochenille, dem Weibchen des Insekts *Coccus cacti*, kommt der rote Farbstoff **Carminsäure**, $C_{17}H_{18}O_{10}$ vor, welcher mit

Salpetersäure gekocht die Nitrococcussäure, $C_8H_5(NO_2)_3O_3 = C_6(NO_2)_3.CH_3.OH.CO_2H$, liefert.

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.

Wegen ihres Geschmacks hat man früher zahlreiche, verschiedenen Klassen angehörende Substanzen unter dem Namen „Bitterstoffe" zusammengefasst. Zu ihnen gehören viele Glycoside. Nicht völlig erforscht sind folgende wichtige Pflanzenstoffe.

Aloïn, $C_{15}H_{16}O_7$, der wirksame Bestandteil der Aloë, bildet kleine, farblose, süsslich bitter schmeckende Krystalle mit verschiedenem Wassergehalt. Es wird leicht amorph. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert es Chrysamminsäure, $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2(OH)_2$, goldgelbe, schwer lösliche Blättchen; beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Alorcinsäure, $C_9H_{10}O_3 + H_2O$, (bei 115° schmelzend), ferner Orcin, Paroxybenzoësäure und Oxalsäure.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, im Wurmsamen *(Flores cinae)* enthalten, bildet farblose, bei 170° schmelzende Blättchen. Es ist das Lakton der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, in welche es sehr leicht durch Basen übergeführt wird. **Santoninsaures Natrium,** $C_{15}H_{19}NaO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$, farblose rhombische, Krystalle, liefert auf Zusatz von Säuren zunächst Santoninsäure, welche leicht unter Abspaltung von Wasser in Santonin übergeht. Sowohl Santonin als santoninsaures Natrium färben sich am Licht allmählich gelb.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, in den Kokkelskörnern enthalten, zerfällt sehr leicht in das sehr giftige Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, und in das nicht giftige Pikrotin, $C_{15}H_{18}O_7$.

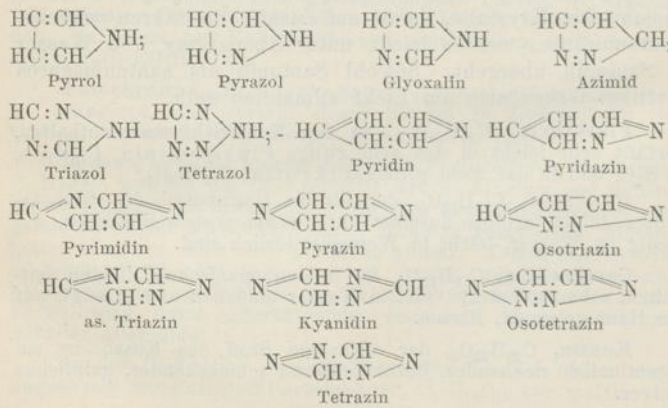
Quassiin, $C_{10}H_{12}O_3$, der bittere Bestandteil des Quassiaholzes, bildet farblose äusserst bitter schmeckende Blättchen, die wenig im Wasser, leicht in Weingeist löslich sind.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, ist in den spanischen Fliegen enthalten, schmilzt bei 218°, ist in Wasser unlöslich und erzeugt, auf die Haut gebracht, Blasen.

Kossin, $C_{26}H_{22}O_5$, der wirksame Stoff des Kosso, ist ein eigentümlich riechendes, bitter kratzend schmeckendes, gelbliches Pulver.

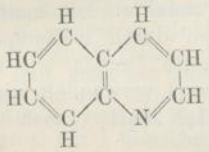
Heterocyklische Verbindungen.

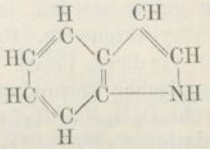
Wir haben bisher nur solche cyklische Verbindungen besprochen, deren zu einem Ring zusammengeschlossene Glieder lediglich aus Kohlenstoffatomen bestehen und gelangen nun zu denjenigen, in deren Ring sich neben Kohlenstoff noch andere Elemente befinden. Wie bereits auf S. 183 bemerkt worden ist, haben wir eine Anzahl derartiger Verbindungen unter den Fettkörpern abgehandelt, so das Aethylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$, die Anhydride zweibasischer Säuren, z. B. Bernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Verbindungen, in deren Ring, der, wie früher schon mitgeteilt ist, meist aus fünf oder sechs Gliedern besteht, Stickstoff enthalten ist. Bekannt sind folgende Verbindungsreihen, in deren fünf- oder sechsgliedrigem Ring ein bis vier Stickstoffatome enthalten sind:



Statt des Stickstoffs kann Sauerstoff oder Schwefel oder Selen in dem Ring vorhanden sein, so dass bei teilweisem Ersatz des Stickstoffs durch diese Elemente eine grosse Mannigfaltigkeit der Verbindungsklassen resultiert.

Aber noch erheblich vergrössert wird diese Mannigfaltigkeit dadurch, dass, so wie im Naphtalin zwei Benzolringe, im Inden ein Benzol- und ein fünfgliedriger Ring, im Phenanthren etc. mehrere solcher Ringe miteinander verschweisst sind, auch alle diese Körperklassen gleichzeitig mit einem Benzol- oder Naphtalinring etc. derartig verbunden sein können, dass zwei benachbarte Wasserstoffatome der letzteren durch den zweiwertigen Rest der ersteren ausgetauscht sein können, z. B.

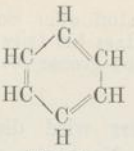

Chinolin,


Indol.

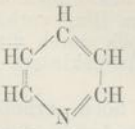
Wir beginnen mit der wichtigsten Körperklasse, dem Pyridin und seinen Derivaten.

Pyridinbasen.

Bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen entstehen ausser aromatischen Stoffen noch diesen ähnlich konstituierte stickstoffhaltige Substanzen, unter denen Pyridin und Pyrrol und deren Derivate von hervorragender Bedeutung sind. Sie kommen deshalb im Steinkohlenteer und namentlich in dem durch Erhitzen tierischer Substanzen sich bildenden Teer, aus welchem durch Destillation das Tieröl (Knochenöl) gewonnen wird, vor. Da Pyridin und seine Derivate Basen sind, so können sie aus dem Teer durch Ausschütteln mit verdünnten Säuren ausgezogen werden. Sie haben eine den aromatischen Stoffen ähnliche Konstitution. Denkt man sich ein CH des Benzols durch das dreiwertige Stickstoffatom ausgetauscht, so gelangt man zu dem Formelbild des Grundkörpers, des Pyridins, C_5H_5N:



Benzol.

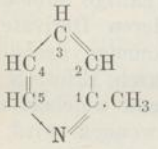


Pyridin.

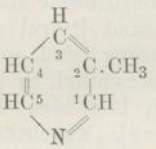
Sie besitzen eigentümlichen durchdringenden Geruch und bitteren Geschmack, sind in ihren niederen Gliedern mit Wasser mischbar, in den höheren darin löslich. In ihnen ist der Wasserstoff weit schwieriger ersetzbar als im Benzol, dagegen nehmen sie leichter Wasserstoff auf und verwandeln sich, indem die doppelten Bindungen des Pyridinringes zu einfachen gelöst werden, in hydrierte Produkte. Die methylierten, äthylierten etc. Pyridine werden durch Kaliumpermanganat oxydiert, indem die „Seitenkette" genau wie bei den aromatischen Verbindungen in Carboxyl verwandelt wird.

Sowohl $C_5H_4N.CH_3$ als auch $C_5H_4N.C_2H_5$ geben bei der Oxydation $C_5H_4N.CO_2H$.

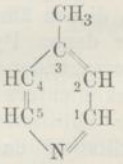
Wird im Pyridin Wasserstoff durch irgend welche Radikale ersetzt, so entstehen zahlreiche Isomere, weil nicht nur die gegenseitige Stellung der eingetretenen Radikale zueinander, sondern auch ihre Stellung zum Stickstoff von grossem Einfluss auf die Eigenschaften der entstandenen Verbindungen ist. So giebt es stets drei Isomere, wenn ein H des Pyridins durch ein Radikal ersetzt ist, z. B. drei Methylpyridine, Picoline genannt, wie folgende Formeln zeigen:



α-Picolin.

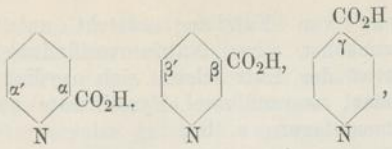


β-Picolin.



γ-Picolin.

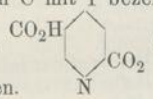
Der besseren Uebersicht wegen werden die Formeln für die Derivate des Pyridins gewöhnlich durch ein Sechseck ausgedrückt, an welchem die fünf Kohlenstoff- und die nicht ersetzten Wasserstoffatome nicht bezeichnet sind, sondern nur die eingetretenen Radikale und zur Erkennung ihrer Stellung das Stickstoffatom. So schreibt man z. B. die drei Pyridincarbonsäuren:



, α-, β-, γ-Pyridincarbonsäure.

Sind zwei H des Pyridins durch zwei untereinander identische Radikale ersetzt, so sind sechs Isomere möglich (1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2.3, 2.4), zwölf Isomere dagegen sind möglich, wenn die beiden Radikale untereinander verschieden sind.

Diese so sehr zahlreichen Isomeren unterscheidet man dadurch, dass man die Stellung der substituierenden Radikale zum Stickstoff angiebt, indem man die beiden dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome mit α und α′, die beiden durch ein C vom N getrennten Kohlenstoffatome mit β und β′, endlich das dem N gegenüberstehende C mit γ bezeichnet.

Man kann sie auch ebenso wie die aromatischen Verbindungen dadurch bezeichnen, dass man die fünf Kohlenstoffatome mit Ziffern versieht, indem man eins der beiden dem N benachbarten C mit 1 bezeichnet und dann der Reihe nach zählt. So wäre 

als Pyridindicarbonsäure αβ′ oder 1.4 zu benennen.

Pyridin, C_5H_5N, kann ausser aus dem Teer auch durch Oxydation von Piperidin, ferner aus Aethylallylamin erhalten werden. Es siedet bei 115°, bildet leicht Salze und wird durch Natrium in Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$, durch naszierenden Wasserstoff unter Aufnahme von 6H in Piperidin (s. später) übergeführt.

Picolin, C_6H_7N, die drei Isomeren (Siedepunkt 130°, 143°, 144°) kommen im Teer vor und liefern bei der Oxydation die drei Pyridincarbonsäuren.

Lutidine, C_7H_9N. Die sechs Dimethylpyridine, $C_5H_3N.(CH_3)_2$, sieden zwischen 142° und 170°; die drei Aethylpyridine, $C_5H_4N.C_2H_5$, zwischen 148° und 166°.

Collidine, $C_8H_{11}N$. Ein Methyläthylpyridin (1. 4) $C_5H_3N(CH_3)(C_2H_5)$, Aldehydin, entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak und siedet bei 178°.

Die Pyridinbasen zeigen zwei bemerkenswerte Reaktionen:

1) In Berührung mit naszierendem Wasserstoff vermögen sie noch sechs Atome Wasserstoff aufzunehmen, z. B. $C_5H_5N + 6H = C_5H_{11}N$. Dadurch entstehen Iminbasen, welche zum Teil in der Natur vorkommen.

2) Durch Einwirkung von Natrium entsteht unter Wasserstoffentwicklung zunächst eine Natriumverbindung, welche durch den Sauerstoff der Luft schnell sich oxydiert und das Natrium abspaltet, worauf zwei Pyridinreste zu einem Molekül sich zusammenlagern, z. B.:

$$2\,C_5H_5N + 2\,Na = 2\,C_5H_4N.Na + 2\,H.$$
$$2\,C_5H_4N.Na + O + H_2O = 2\,NaHO + C_5H_4N.C_5H_4N.$$

Die so entstehenden Dipyridylbasen vermögen ihrerseits beim Zusammentreffen mit naszierendem Wasserstoff bis 8 Atome Wasserstoff aufzunehmen.

Oxypyridine. Die drei Oxypyridine, $C_5H_4(OH)N$, sind gut krystallisierende, bei hoher Temperatur unzersetzt siedende Substanzen. Interessant ist, dass das α- und das γ-Oxypyridin in zweierlei Weise reagieren, nämlich sowohl als gewöhnliche, den Phenolen entsprechende Oxypyridine, in welchen ein Hydroxyl sich befindet, als auch als Ketone der Dihydropyridine, in welchen ein NH vorhanden ist. Man bezeichnet die Verbindungen, wenn sie in letzterer Form auftreten, als Pyridone. Also

α-Oxypyridin $HC\begin{cases}CH-C(OH)\\CH=CH\end{cases}N$,

γ-Oxypyridin $C(OH)\begin{cases}CH=CH\\CH-CH\end{cases}N$,

α-Pyridon $HC\begin{cases}CH-CO\\CH=CH\end{cases}NH$,

γ-Pyridon $CO\begin{cases}CH=CH\\CH=CH\end{cases}NH$.

Beide Oxypyridine liefern nämlich je zwei Aether, von denen die einen die Konstitution $C_5H_4N(OC_2H_5)$, die anderen die Konstitution $C_5H_4O(NC_2H_5)$ besitzen. Das β-Oxypyridin reagiert nur wie ein Phenol. In gleicher Weise verhalten sich verschiedene Di- und Trioxypyridine. Letztere besitzen übrigens keine basischen Eigenschaften mehr.

Diejenigen Pyridinderivate, welche in α- oder γ-Stellung ein Methyl enthalten, besitzen die Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu „Alkinen" zu vereinigen: z. B. $C_5H_4N.CH_3 + CH_2O = C_5H_4N.CH_2.CH_2OH$, Picolylalkin; $C_5H_4N.CH_3 + CH_3.CHO = C_5H_4N.CH_2.CHOH.CH_3$ Picolylmethylalkin. Letztere Verbindungen spalten leicht Wasser ab, z. B. $C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CH_3 = H_2O + C_5H_4N.CH=CH.CH_3$.

Pyridincarbonsäuren. Die Pyridincarbonsäuren verhalten sich wie Säuren und Basen zugleich, d. h. sie vereinigen sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren zu Salzen. Daher

lösen sich dieselben leicht in Salzsäure und in Alkalien und geben damit wie auch mit den Schwermetallen gut charakterisierte Salze. Die Monocarbonsäuren werden durch Oxydation der drei Picoline erhalten und können am besten durch ihre Kupfersalze getrennt werden.

α-Pyridincarbonsäuren, Picolinsäure, schmilzt bei 136°, β-Pyridincarbonsäure, Nicotinsäure auch durch Oxydation des Nicotins zu erhalten, schmilzt bei 234°, γ-Pyridincarbonsäure, Isonicotinsäure, schmilzt bei 309°. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie wie die Picoline in Hexahydroverbindungen verwandelt. Ihre Ester sind unzersetzt siedende Oele, welche sich mit Essigester bei Gegenwart von Natriumalkoholat sehr leicht zu Pyridoylessigestern, $C_5H_4N.CO.CH_2CO_2C_2H_5$, dem Acetessigester entsprechenden Verbindungen vereinigen.

Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3N(CO_2H)_2$.

1) **Chinolinsäure** (1. 2), durch Oxydation von Chinolin erhalten, schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 190°; 2) **Cinchomeronsäure** (2. 3), durch Oxydation von Chinin dargestellt, schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 266°; 3) Lutidinsäure (1. 3), schmilzt bei 235°; 4) Isocinchomeronsäure (1. 4), schmilzt bei 236°; 5) Dipicolinsäure (1. 5), schmilzt bei 225°; 6) Dinicotinsäure (2. 4), schmilzt bei 314°. Von den zahlreichen anderen Pyridincarbonsäuren sei nur die durch Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure entstehende **Uvitoninsäure,** Methylpyridindicarbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)\cdot(CO_2H)_2$, (1. 3. 5) erwähnt (Schmelzpunkt 244).

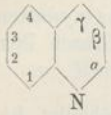
Pyridylketone, z. B. $C_5H_4N.CO.CH_3$, können leicht durch Zersetzen der Pyridoylessigester mit verdünnter Salzsäure erhalten werden.

Chinolinbasen.

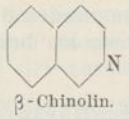
Wie bereits erwähnt leiten sich vom Pyridin zahlreiche Basen her, welche statt zweier benachbarter Wasserstoffatome des Pyridinringes den zweiwertigen Rest des Benzols oder Naphtalins oder Anthracens enthalten. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie dem Naphtalin, Phenanthren etc., nur dass ein CH durch N ersetzt 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:	$C_{17}H_{11}N$

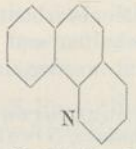
Die Konstitution dieser Verbindungen wird durch folgende Formelbilder anschaulich:



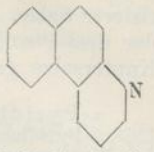
α-Chinolin.



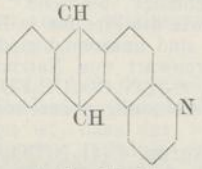
β-Chinolin.



α-Naphtochinolin.



β-Naphtochinolin.



Anthrachinolin.

Diese Basen finden sich zum Teil im Steinkohlenteer, zum Teil entstehen sie bei der Destillation mancher Alkaloïde, wie z. B. der Chininbasen, mit Kaliumhydroxyd. Ferner sind sie grösstenteils synthetisch gewonnen worden.

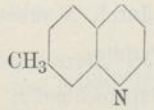
So entstehen Chinolin und seine Homologen, Methylchinolin etc., beim Erhitzen von Anilin, Toluidin etc. mit Nitrobenzol, Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure:

$$C_6H_5NO_2 + 2\,C_6H_5NH_2 + 3\,C_3H_5(OH)_3 = 3\,C_9H_7N + 11\,H_2O.$$

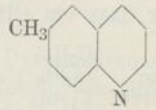
Bei dieser Reaktion geht das Glycerin zunächst in Acroleïn (s. S. 57) über, welches seinerseits mit Anilin unter Wasserstoffentbindung und Wasserabspaltung zu Chinolin sich vereinigt. Der Zusatz von Nitrobenzol hat hauptsächlich den Zweck, den entstehenden Wasserstoff zu oxydieren, um das Auftreten von sekundären Reaktionen 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. Aus den drei isomeren Toluidinen erhält man vier verschiedene Methylchinoline.

Es liefern nämlich das Ortho- und das Paratoluidin je ein Methylchinolin (genannt o- oder p-Toluchinolin), das Metatoluidin dagegen zwei Methylchinoline (genannt m- und ana-Toluchinolin, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

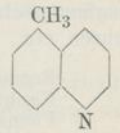
o-Toluchinolin.



m-Toluchinolin.



p-Toluchinolin.



ana-Toluchinolin

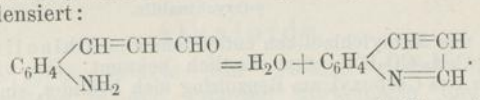
In gleicher Weise liefert ein Gemisch von Nitrobenzol und einem der drei Amidophenole beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure ein Oxychinolin etc. So wurden ferner aus den beiden α- und β-Naphtylaminen durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol die beiden Naphtochinoline dargestellt.

In gleicher Weise kann man durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol mit gewöhnlichem Aldehyd und konzentrierter Schwefelsäure ein Methylchinolin erhalten, bei welchem das Methyl in dem Pyridinring sich befindet, das Chinaldin. Bei dieser Reaktion geht nämlich der Aldehyd zunächst in Crotonaldehyd, C_4H_6O, d. i. Methylacroleïn, über.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird der Benzolring zerstört, aus α-Chinolin z. B. entsteht Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$ (1. 2), (wie Naphtalin in Benzoldicarbonsäure, Phtalsäure, übergeführt wird).

α-Chinolin, C_9H_7N. Das α-Chinolin wird gewöhnlich schlechtweg Chinolin genannt.

Es kommt im Steinkohlenteer und Knochenöl vor, entsteht bei der Destillation mancher Alkaloïde, namentlich der Chininbasen, mit Kaliumhydroxyd und bei der Reduktion des Orthonitrozimtaldehyds, wobei der zunächst sich bildende Aminozimtaldehyd unter Wasserabspaltung sofort zu Chinolin sich kondensiert:



Dargestellt wird es durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol, Schwefelsäure und Glycerin. Es ist eine bei 239° siedende, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in eine um 4 H reichere Base, Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, durch Oxydation in Chinolinsäure, $C_5H_3N.(CO_2H)_2$(1. 2), übergeführt.

β-Chinolin, Isochinolin, C_9H_7N, kommt neben Chinolin im Teer vor, kann auch synthetisch gewonnen werden und ist eine farblose, bei 24° schmelzende, bei 240° siedende Masse, welche bei der Oxydation 2. 3.-Pyridindicarbonsäure liefert.

Von den Oxychinolinen des α-Chinolins, $C_9H_6N(OH)$, ist die Orthoverbindung erwähnenswert (zu erhalten aus Orthoamidophenol etc. und aus Chinolinsulfosäure), welche bei 70° schmelzende Prismen bildet und durch Zinn- und Salzsäure in Tetrahydrooxychinolin, $C_9H_{10}N(OH)$, übergeführt wird. Letzteres, welches bei 122° schmilzt, wird durch Brom- oder Jodmethyl in Tetrahydrooxymethylchinolin, $C_9H_9(OH)NCH_3$, übergeführt,

dessen Chlorhydrat als Heilmittel unter dem Namen Kairin Verwendung findet. Dem Kairin isomer ist das ebenfalls zu medizinischen Zwecken verwendete Thallin, $C_9H_9(OCH_3)NH$, welches der Methyläther des Tetrahydroparaoxychinolins ist und durch Einwirkung von Wasserstoff auf das aus Anisidin, $C_6H_4(OCH_3)NH_2$, Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure darstellbaren Paroxychinolin-Methyläther gewonnen werden kann. Ein Oxychinolin, bei welchem das Hydroxyl im Pyridinkern sich befindet, entsteht bei der Reduktion der Orthonitrozimtsäure und heisst **Carbostyryl**.

Methylchinoline, $C_9H_6(CH_3)N$. Von den sieben von der Theorie vorausgesehenen Methylchinolinen sind diejenigen vier, bei welchen die Methylgruppe im Benzolring sich befindet, aus den drei Toluidinen dargestellt und als Toluchinoline bezeichnet worden. Von den drei anderen, bei welchen die Methylgruppe im Pyridinring sich befindet, ist die α-Verbindung aus Anilin, Nitrobenzol, Paraldehyd und Schwefelsäure dargestellt worden, sie heisst Chinaldin und siedet bei 239°. Die γ-Verbindung ist das aus Chininbasen bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd neben Chinolin sich bildende und auch im Steinkohlenteer vorkommende Lepidin, $C_{10}H_9N$.

Oxychinaldine entstehen durch Vereinigung des Anilins und seiner Homologen mit Acetessigester:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_{10}O_3 = \underset{\gamma\text{-Oxychinaldin.}}{C_{10}H_9NO} + H_2O + C_2H_6O.$$

Die den Methylchinolinen entsprechenden Chinolincarbonsäuren, $C_9H_6(CO_2H)N$, sind sämtlich bekannt. Die vier ersten, bei denen das Carboxyl am Benzolring sich befindet, sind aus den drei Amidobenzoësäuren dargestellt worden und heissen Chinolinbenzcarbonsäuren. Die dem Chinaldin entsprechende Säure wird durch Oxydation dieser Base erhalten und heisst Chinaldinsäure, $C_{10}H_7NO_2$. Sie krystallisiert mit $2H_2O$ und schmilzt bei 156°. Durch Oxydation des Cinchonins entsteht die Cinchoninsäure, welche bei 254° schmilzt. Durch Oxydation des β-Aethylchinolins endlich ist die β-Chinolincarbonsäure als eine bei 275° schmelzende Verbindung erhalten worden.

Naphtochinoline, $C_{13}H_9N$, sind aus den beiden Amidonaphtalinen (durch Erhitzen derselben mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure) dargestellt worden. Das α-Naphtochinolin schmilzt bei 50° und siedet bei 251°, das β-Naphtochinolin schmilzt bei 90° und siedet oberhalb 360°. Bei der Oxydation liefern sie zwei Phenylpyridindicarbonsäuren $C_{13}H_9NO_4 = C_6H_4(CO_2H).C_5H_3N.CO_2H$.

Den beiden Naphtochinolinen isomer ist das dem Anthracen in seiner Konstitution entsprechende **Acridin**, $C_{13}H_9N = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\ \|\\ N\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$, welches im Steinkohlenteer vorkommt und bei 110° schmelzende Blättchen bildet.

Acridin und seine Derivate entstehen durch Einwirkung von Chlorzink auf die Säureverbindungen des Diphenylamins, z. B. geht Formyldiphenylamin, $C_6H_5.N(CHO).C_6H_5$, indem es H_2O abspaltet, in Acridin, $C_6H_4.N(CH).C_6H_4$, über.

Ein Derivat des Acridins ist das bei der Fuchsindarstellung als Nebenprodukt entstehende Chrysanilin $NH_2.C_6H_3<N(C(C_6H_4NH_2))>C_6H_4$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylanthranilsäure, $C_6H_5.NH.C_6H_4.COOH$, entsteht unter Wasserabspaltung Acridon, $C_6H_4<NH/CO>C_6H_4$.

Endlich ist das Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$, erhalten durch Erhitzen des Alizarinblaus, $C_{17}H_9NO_4$, mit Zinkstaub, ein in Tafeln krystallisierender und bei 170° schmelzender Körper.

Im Harn der Hunde findet sich, namentlich bei Fütterung der Tiere mit Fett oder mit Fleisch, eine Kynurensäure genannte Verbindung $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$, welche bei 258° schmelzende Nadeln bildet und eine γ-Oxychinolincarbonsäure ist. Beim Schmelzen zersetzt sie sich in Kohlensäure und γ-Oxychinolin, Kynurin, $C_9H_7NO + 3H_2O$, welches nach der Entwässerung bei 201° schmilzt.

Alkaloïde.

Eine grosse Klasse sehr wichtiger stickstoffhaltiger Stoffe, welche in den Pflanzen vorkommen und in der Medizin wegen ihrer energischen Wirkung auf den Organismus vielfache Anwendung erleiden, besitzt basischen Charakter, heisst Alkaloïde oder Pflanzenbasen und leitet sich in der Mehrzahl ihrer Glieder vom Pyridin oder Chinolin etc. ab.

Die Alkaloïde sind meist in Wasser fast unlöslich, während sie in Säuren löslich sind, indem sie mit diesen Salze bilden. Aus den Lösungen ihrer Salze werden sie durch Alkalien und alkalische Carbonate in Freiheit gesetzt und gefällt. Die Fällbarkeit der Alkaloïde wird durch die Gegenwart von Weinsäure beeinträchtigt (Strychnin, Narcotin, Cinchonin ausgenommen). In Alkohol sind sie sämtlich löslich, in Aether zum Teil. Aus ihren Lösungen in Säuren werden sie auch durch Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure gefällt.

Sie werden meist in der Weise dargestellt, dass die zerkleinerten Pflanzen mit angesäuertem Wasser ausgezogen werden

und die Lösung, wenn die Base flüchtig ist, nach Zusatz eines Alkalis destilliert, wenn die Base aber nicht flüchtig ist, wie in der überwiegenden Mehrzahl, dass die erhaltene saure Lösung mit einem Alkali versetzt und dadurch die freie Base gefällt wird. Die gefällten Alkaloïde müssen alsdann durch Wiederlösen in einer Säure, Umkrystallisieren des so entstandenen Salzes und Fällen durch ein Alkali gereinigt werden.

Einige wenige Alkaloïde enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die meisten ausserdem noch Sauerstoff; die ersteren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die anderen meist krystallisierende Körper.

A. Derivate des Pyridins.

Piperidin *(Hexahydropyridin)*, $C_6H_{11}N = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > NH$, entsteht bei der Reduktion des Pyridins mittels Natrium. Es kommt in Verbindung mit Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, im Pfeffer als Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, vor, aus welchem es durch Kochen mit Alkalien erhalten werden kann.

Das Piperidin ist eine farblose, bei 106° siedende, stark alkalische Flüssigkeit, die mit Säuren gut krystallisierende Salze liefert. Das Piperidin ist eine Imidbase, $C_5H_{10}NH$, und liefert leicht Methylpiperidin, $C_5H_{10}N(CH_3)$, Aethylpiperidin, Benzoylpiperidin etc.

Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3 = CH_2 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_6H_3 . CH = CH . CH = CH . CO . NC_5H_{10}$, bildet farblose Säulen, die bei 100° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4 = CH_2 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > C_6H_3 . CH = CH . CH = CH . CO_2H$, ist ein in Wasser unlöslicher, hellgelber, krystallinischer Körper, der beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$, liefert.

Coniin, *α-Propylpiperidin*,

$$C_8H_{17}N = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH \end{matrix} > NH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 . CH_2 . CH_3,$$

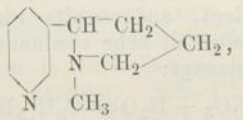
findet sich im Schierling *(Conium maculatum)* und wird aus dessen Samen durch Destillation mit Kalilauge gewonnen. Es ist eine farblose, bei 168° siedende Flüssigkeit von betäubendem Geruch und äusserst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in 100 Teilen Wasser, löst seinerseits in der Kälte etwas Wasser auf, nicht aber in der Wärme, weshalb feuchtes Coniin schon beim Erwärmen mit der Hand sich

trübt, reagiert in wässeriger Lösung stark alkalisch und neutralisiert starke Säuren vollkommen. Am Licht wird es, wenn es nicht vollkommen rein ist, bald braun und dickflüssig und zersetzt sich unter Ammoniakentwickelung. Es coaguliert Eiweisslösung. Trockenes Salzsäuregas erzeugt anfangs purpurrote, dann tiefblaue Färbung. Beim Erhitzen seines salzsauren Salzes mit Zinkstaub geht es zum Teil unter Entwickelung von Wasserstoff in Propylpyridin, $C_8H_{11}N$, über.

Neben dem Coniin ist im Schierling ein Oxyconiin enthalten, Conydrin, $C_8H_{17}NO$, eine bei 121° schmelzende, bei 240° siedende Substanz mit schwach basischen Eigenschaften.

Das Coniin ist synthetisch dargestellt worden. Durch Kondensation von α-Picolin mit Aldehyd wurde die Base $C_5H_4N.CH{=}CH.CH_3$, Allylpyridin, bereitet und dieses durch naszierenden Wasserstoff (Natrium und Alkohol) zu Coniin oder α-Propylpiperidin, $C_5H_{10}N.C_3H_7$, hydrogenisiert.

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 und enthalten 2—8 Proz. Das Nicotin ist eine farblose, durchdringend (nicht nach Tabak) riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, bei 246° siedend, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, bräunt und zersetzt sich an der Luft und ist sehr giftig. Es ist eine zweiwertige tertiäre Base. Bei der Oxydation geht es in Nicotinsäure *(β-Pyridincarbonsäure)*, $C_5H_4N.CO_2H$, über. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid wird es in die Acetyl- bezw. Benzoylverbindung einer sekundären Base derselben Zusammensetzung, des Metanicotins, $C_{10}H_{14}N_2$, verwandelt, welche bei 275° siedet und beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd Methylamin abspaltet.

Das Nicotin ist  , das Metanicotin, $C_5H_4N.CH{:}CH.CH_2.CH_2.NH.CH_3$, konstituiert.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$, kommt im *Spartium scoparium* vor, ist ein farbloses, dickes, bitter schmeckendes Oel, siedet bei 288° und ist eine tertiäre zweiwertige Base.

Trigonellin, $C_7H_7NO_2 = CH\langle\begin{matrix}CO\text{———}O\\ C\text{—}CH\\ CH\text{=}CH\end{matrix}\rangle N\text{—}CH_3$ (β-Pyridincarbonsäure-methylbetaïn), kommt im Bockshornsamen *(Trigonella foenum graecum)*, im Hanf, in Strophantusarten vor. Es schmilzt bei 218°.

Hyoscyamin und **Atropin,** $C_{17}H_{23}NO_3$. In vielen Solaneen, z. B. im Bilsenkraut *(Hyoscyamus niger)*, in der Tollkirsche *(Atropa Belladonna)*, im Stechapfel *(Datura stramonium)* kommt Hyoscyamin vor, welches in feinen seidenglänzenden, bei 108° schmelzenden Nadeln krystallisiert, äusserst giftig ist, widrig scharf schmeckt und auf die Pupille stark erweiternd wirkt. Es ist linksdrehend.

Beim anhaltenden Erhitzen auf seine Schmelztemperatur, ebenso beim Zusammenstehenlassen mit Aetzalkalien geht es allmählich in inaktives Atropin über.

Atropin ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser und Aether löslich, schmilzt bei 115° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es schmeckt sehr bitter, ist äusserst giftig, geht aber unverändert in den Harn über. Es besitzt ebenfalls die Eigentümlichkeit, die Pupille des Auges stark zu erweitern und wird in der Augenheilkunde angewendet. Seine Salze krystallisieren nicht.

Das Sulfat, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4$, ist ein weisses, bitter schmeckendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Atropin und Hyoscyamin sind esterartige Verbindungen einer Base **Tropin,** $C_8H_{15}NO$, welche bei 62° schmilzt und bei 233° siedet, und einer Säure **Tropasäure,** $C_9H_{10}O_3$, welche bei 117° schmilzt. Durch Kochen mit starken Basen oder Säuren werden Atropin und Hyoscyamin in diese beiden Bestandteile zerlegt, andererseits wird durch Erhitzen der beiden Bestandteile mit sehr verdünnter Salzsäure auf 100° Atropin wieder erzeugt:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3.$$

Tropin ist eine Alkinbase und besitzt die Konstitution

$$\begin{matrix}CH_2\text{—}CH\text{———}CH_2\\ |\quad\quad |\quad\quad\quad |\\ |\quad NCH_3\quad CHOH,\\ |\quad\quad |\quad\quad\quad |\\ CH_2\text{—}CH\text{———}CH_2\end{matrix}$$

Tropasäure ist Phenylmilchsäure,

$$C_6H_5 . CH < \begin{matrix} CH_2OH \\ CO_2H \end{matrix},$$

folglich ist Atropin,

$$\begin{matrix} CH_2 - CH & CH_2 \\ | \quad | & | \\ NCH_3 & CHO . CO . CH < \begin{matrix} CH_2OH, \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ | \quad | & | \\ CH_2 - CH & CH_2 \end{matrix}$$

konstituiert. Beim Erhitzen mit Essigsäure geht Tropin unter Abspaltung von H_2O in Tropidin, $C_8H_{13}N$, über, welches bei 163° siedet.

Hyoscin oder Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt neben Hyoscyamin im Bilsenkraut, ferner in *Scopolia atropoïdes* vor und ist ein zäher Sirup. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Oxytropin, $C_8H_{13}NO_2$, welches bei 106° schmelzende Rhomboëder bildet und bei 241—243° siedet.

Das Bromhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr + 3\frac{1}{2} H_2O$, bildet zerfliessliche, sehr leicht in Wasser lösliche, rhombische Prismen.

Da Atropin aus seinen beiden Bestandteilen, Tropin und Tropasäure, wieder zusammengesetzt werden kann, so kann man auch dem Atropin ähnliche Basen aus Tropin und anderen, der Tropasäure ähnlichen Säuren gewinnen. Eine derartige Base ist aus Tropin und Mandelsäure oder Phenylglycolsäure, $C_6H_5 . CHOH . CO_2H$, durch wiederholtes Abdampfen von mandelsaurem Tropin mit ganz verdünnter Salzsäure erhalten und als Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, bezeichnet worden. Letzteres ist in seinen Eigenschaften und seiner Wirkung dem Atropin ähnlich. Sein Bromhydrat wird zu medizinischen Zwecken verwendet.

In naher Beziehung zu Atropin steht **Cocaïn**, $C_{17}H_{21}NO_4$. In den Cocablättern (von *Erythroxylon Coca*) finden sich mehrere Alkaloïde, unter welchen Cocaïn das wichtigste ist. Es schmilzt bei 98°, ist linksdrehend und wird beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$, zersetzt. Sein Chlorhydrat wird in der Medizin verwendet.

Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$, bildet glänzende Prismen, die erst ihr Krystallwasser verlieren und dann bei 198° schmelzen. Beim Kochen mit Phosphoroxychlorid geht es in Anhydroecgonin (*Tropidincarbonsäure*), $C_9H_{13}NO_2$, über, welches beim Erhitzen in Tropidin und Kohlensäure zerfällt.

Ecgonin ist *Tropincarbonsäure*,

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH.CO_2H \\ |\quad\;\; |\quad\;\; | \\ |\quad NCH_3\;CHOH \\ |\quad\;\; |\quad\;\; | \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$$

Cocaïn der *Methylester des Benzoylecgonins*,

$$\begin{array}{l} CH_2.CH-CH.COOCH_3 \\ |\quad\;\; |\quad\;\; | \\ |\quad NCH_3\;CH.O.COC_6H_5 \\ |\quad\;\; |\quad\;\; | \\ CH_2.CH-CH_2 \end{array}$$

und kann dargestellt werden, indem man zunächst Ecgonin durch Methylalkohol mit Hülfe von Salzsäure in den Methylester überführt und diesen mittels Benzoylchlorid in die Benzoylverbindung verwandelt.

Neben Cocaïn kommen in den Cocablättern Basen vor, welche als Cinnamylecgoninmethylester, $C_8H_{13}N(OC_9H_7O).CO_2CH_3$, aufzufassen sind und mit Salzsäure in Ecgonin, Methylalkohol und Zimtsäure zerfallen.

Pelletierin, $C_9H_{15}NO$, kommt neben Pseudopelletierin, Isopelletierin und Methylpelletierin in der Granatwurzel vor und ist eine bei 195° siedende Flüssigkeit. Pseudopelletierin, $C_9H_{15}NO$, schmilzt bei 48° und siedet bei 246°. Es ist

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ |\quad\;\; |\quad\;\; | \\ CH_2\;NCH_3\;CO \\ |\quad\;\; |\quad\;\; | \\ CH_2-CH-CH_2 \end{array}$$

konstituiert.

B. Derivate des Chinolins.

Chininbasen. In der Rinde des Chinabaumes kommt eine beträchtliche Anzahl von Alkaloïden vor: namentlich **Chinin** und Chinidin, beide $C_{20}H_{24}N_2O_2$, Cinchonin und Cinchonidin, beide $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzt.

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.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, krystallisiert mit $3H_2O$, schmilzt wasserhaltig bei 57°, wasserfrei bei 177°, ist schwer löslich in Wasser und giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen, von denen für medizinische Zwecke gewöhnlich das salzsaure oder das schwefelsaure Salz verwendet wird.

Salzsaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl+2H_2O$, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die in 20 Teilen Wasser löslich sind.

Schwefelsaures Chinin, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4+8H_2O$, bildet lange Nadeln, die an der Luft verwittern und allmählich zu einem weissen Pulver zerfallen, indem sie sechs

Moleküle Krystallwasser verlieren. Es ist in 800 Teilen kalten Wassers, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol löslich.

Saures schwefelsaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$, bildet verwitternde Nadeln, die in 10 Teilen Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung fluoresziert stark blau.

Valeriansaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_5H_{10}O_2 + H_2O$, bildet nach Valeriansäure riechende, bitter schmeckende Krystalle.

Gerbsaures Chinin, ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, der eigentümlich riecht, bitter und zusammenziehend 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, wird es zu Chinolin und dessen Homologen zersetzt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(CO_2H)_3$.

Das Chinin wird namentlich als Fiebermittel in der Medizin angewendet. Charakteristisch ist die grüne Färbung, welche es mit Chlorwasser und Ammoniak erzeugt.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, bildet weisse, glänzende, bei 255° schmelzende Prismen von anfangs kaum wahrnehmbarem, hinterher bitterem Geschmack. Es ist sehr schwer in Wasser löslich. Bei der Oxydation liefert es Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure), $C_{10}H_7NO_2$, und Pyridintricarbonsäure, $C_8H_5NO_6$.

Chinidin oder Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, krystallisiert mit zwei H_2O und dreht die Polarisationsebene nach rechts. **Cinchonidin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, krystallisiert wasserfrei und dreht in seinen Lösungen die Polarisationsebene nach links.

Wesentlich aus Dichinidin, $C_{40}H_{46}N_4O_3$, bestehend, ist das amorphe officinelle Chinioïdin, welches fast so stark wie reines Chinin fiebervertreibend wirkt.

In der Chinarinde kommt auch, teils an die Alkaloïde, teils an Calcium gebunden, die Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, vor (s. S. 242).

Strychnin und **Brucin** sind in den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von *Strychnos nux vomica)*, in den Ignatiusbohnen *(Strychnos Ignatii)* und im Schlangenholze (Wurzeln von *Strychnos colubrina)* enthalten.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, wird aus den Brechnüssen oder aus den Ignatiusbohnen 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 schmilzt

bei 284°, schmeckt sehr bitter, ist fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol, dagegen in gewöhnlichem Weingeist leicht löslich. Es ist sehr giftig.

Durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure wird es violettblau, durch Salpetersäure, wenn es brucinfrei ist, nicht gefärbt. Es ist eine Nitrilbase.

Das Nitrat, $C_{21}H_{22}N_2O_2.HNO_3$, bildet farblose, seidenglänzende Nadeln von höchst bitterem Geschmack und ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem Alkohol löslich.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, krystallisiert mit $4\,H_2O$ 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 rot gefärbt, auf Zusatz von Zinnchlorür wird aus der roten Lösung ein violetter Niederschlag gefällt. Es wirkt weniger heftig als Strychnin.

C. Derivate des Isochinolins.

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 Zahl von Alkaloïden, von denen am wichtigsten und seinen Wert bestimmend das Morphin oder Morphium ist. Ausserdem seien erwähnt Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_6$.

Morphin, *Morphium*, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Zu seiner Darstellung wird Opium mit Wasser ausgekocht, wodurch Morphin in Verbindung mit einigen Säuren (namentlich Mekonsäure) gelöst und aus der Lösung, nachdem man einen Teil der Säuren durch Kalkmilch gefällt hat, durch Salmiak abgeschieden wird.

Morphium wird durch Kalkauflösung zwar gefällt, wird aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst, weil es zugleich ein Phenol ist. Nur in Ammoniak ist es fast unlöslich.

Es krystallisiert in farblosen, kleinen glänzenden Säulen mit $1\,H_2O$, ist sehr wenig in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Alkalien und in Säuren löslich. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Es wird durch Oxydationsmittel sehr leicht in Pseudomorphin, $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3\,H_2O$, übergeführt.

Es ist eine starke Base, seine Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich. Zu erwähnen ist das salzsaure Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3 H_2O$, welches hauptsächlich in der Medizin Anwendung findet.

Die Morphinsalze werden durch Salpetersäure erst rot, dann gelb, durch Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt. Die Lösung von Morphin in wenig konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure violett gefärbt.

Wird Morphin längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure auf 150° erhitzt, so verwandelt es sich unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in **Apomorphin**, $C_{17}H_{17}NO_2$, ein weisses, an der Luft schnell grün sich färbendes Pulver, welches stark brechenerregend wirkt.

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, der Methyläther des Morphins, krystallisiert mit $1 H_2O$, ist in Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei 150°. In höherer Temperatur zersetzt es sich. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsprodukte. Es kann durch Erhitzen von Morphium mit der äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd und methylschwefelsaurem Kalium dargestellt werden.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, bildet bei 147° schmelzende feine Nadeln, **Thebaïn**, $C_{19}H_{21}NO_3$, bei 193° schmelzende Tafeln.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, krystallisiert in bei 176° schmelzenden rhombischen Prismen und 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.

Es ist eine Verbindung von Meconin, $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_2 < \begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix} > O$, mit Cotarnin, $C_{12}H_{15}NO_4$, welches ein Derivat von hydriertem Isochinolin ist.

Die Opiumbasen sind im Opium hauptsächlich an eine eigentümliche Säure gebunden, die Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, welche mit $3 H_2O$ in farblosen rhombischen Tafeln krystallisiert, in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich ist und dadurch charakterisiert ist, dass sie mit Eisenchlorid eine tiefrote Lösung bildet. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zerfällt sie in Kohlensäure und Komensäure, $C_6H_4O_5$, welche bei der Destillation ihrerseits in Kohlensäure und Pyromekonsäure, $C_5H_4O_3$, zerfällt.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, kommt neben Berberin in *Hydrastis canadensis* vor und bildet glänzende, bei 132°

schmelzende Prismen. Durch Salpetersäure wird es in Opiansäure und Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$, zerlegt.

Cotarnin, $C_{12}H_{15}NO_4$, ist Hydrastinin, in welchem 1 H durch OCH_3 ausgetauscht ist.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, kommt auch in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und in der Columbowurzel vor und krystallisiert mit $5H_2O$ in feinen gelben wasserlöslichen Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und bei 120° schmelzen.

Von den folgenden Alkaloïden ist die Konstitution noch nicht bekannt.

Aconitin, $C_{34}H_{47}NO_{11}$, findet sich im Eisenhut *(Aconitum Napellus)* und bildet farblose, bei 194° schmelzende Krystalle, welche durch anhaltendes Kochen mit Wasser zum Teil in Essigsäure und Pikroaconitin, $C_{32}H_{45}NO_{10}$, zum Teil weiter in Essigsäure, Benzoësäure und Aconin, $C_{25}H_{41}NO_9$, zerfallen.

Veratrin ($C_{32}H_{49}NO_9$?) findet sich in den Sabadillsamen *(Veratrum sabadilla)* und neben Jervin in der weissen Niesswurzel *(Veratrum album)*. Es krystallisiert in verwitternden, rhombischen Prismen, schmilzt bei 205°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, wirkt sehr giftig und verursacht, in geringer Menge in die Nase gebracht, heftiges Niesen. Durch konzentrierte Schwefelsäure färbt es sich erst gelb, dann karminrot. Mit konzentrierter Salpetersäure giebt es eine dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich Oeltropfen bilden.

Jervin, $C_{26}H_{43}NO_2 + 2H_2O$, findet sich neben Veratrin in der weissen Niesswurzel und bildet farblose, in Wasser unlösliche Prismen. Seine Salze sind meist sehr schwer löslich.

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, kommt neben Jaborin in den Pilocarpusblättern vor und ist ein in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher Sirup. Sein Chlorhydrat, $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Jaborin ist amorph.

Eserin oder **Physostygmin**, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, ist eine in der Calabarbohne vorkommende, äusserst giftig wirkende Substanz, welche eine Kontraktion 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 sulfocyansaures Salz enthalten. Die freie Base lässt sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht darstellen. Das Sulfocyanat bildet feine, bei 130° schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit Alkalien

zerlegt sich das Sinapin in Neurin, $C_5H_{13}NO$, (s. S. 122) und in Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$.

Curarin, $C_{18}N_{35}N$, im Curare, dem indianischen Pfeilgift, enthalten.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, } in den Samen von *Peganum harmala*.
Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, }

Colchicin, $C_{17}H_{18}NO_5$, 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 cavus*.

Chelidonin, $C_{19}H_{17}NO_4$, in den Wurzeln von *Chelidonium majus*.

Emetin, $C_{30}H_{46}N_2O_7$, in der Brechwurzel *(Radix Ipecacuanhae)* enthalten, ist ein bei 70° schmelzendes, leicht zersetzbares, Brechen erregendes Pulver.

Ergotinin, $C_{35}H_{40}N_4O_6$, kommt im Mutterkorn neben einer amorphen 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° 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° schmilzt und schwer lösliche, gut krystallisierende Salze liefert.

Auffindung der Alkaloïde.

Die erwähnten Alkaloïde dienen häufig als Mittel zur Vergiftung und gehören deshalb zu den wichtigsten Untersuchungsobjekten bei gerichtlich chemischen Analysen. Um ihr Vorhandensein mit Sicherheit feststellen zu können, ist es unerlässlich, sie in völlig reinem Zustande abzuscheiden, da selbst geringe Verunreinigungen die charakteristischen Reaktionen, 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, Kontenta etc.) das doppelte Gewicht reinen, starken Alkohol, setzt Weinsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und digeriert einige Zeit bei mässiger Wärme. Nach dem Erkalten filtriert 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 Sirupkonsistenz 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 die 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 Morphin, 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 Coniin vorhanden; ist endlich der Rückstand fest, so liegt eins oder mehrere der anderen Alkaloïde vor. Mit diesem Verdunstungsrückstand nimmt man nun folgende Reaktionen vor, indem man stets einen sehr kleinen Teil auf ein Uhrglas bringt und ihn prüft.

1) Ein Körnchen übergiesst man mit ein paar Tropfen Schwefelsäure: kirschrote Färbung zeigt Veratrin an.

2) Tritt keine Rotfärbung ein, wird dagegen die Schwefelsäurelösung durch ein Stückchen roten Kaliumchromats violett gefärbt, so ist Strychnin zugegen.

3) Ein anderes Körnchen des Rückstandes wird mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen, Rotfärbung, welche durch Erwärmen in Gelb übergeht und auf Zusatz von Zinnchlorür violett wird, zeigt Brucin an.

4) Ein Körnchen wird in kalter konzentrierter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure hinzugefügt; Rotfärbung zeigt Narcotin an.

Nicotin und Coniin, welche flüssig sind, unterscheiden sich schon durch den Geruch.

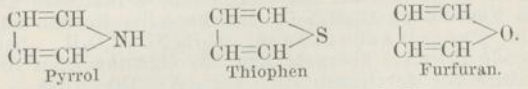
Im Rückstand B kann Morphin vorhanden sein. Dieses wird mit Amylalkohol ausgezogen und der Auszug verdampft. Charakteristisch ist für dasselbe Rotfärbung durch konzentrierte Salpetersäure.

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.

Nachdem wir im Pyridin und seinen Derivaten Verbindungen kennen gelernt haben, in welchen ein sechsgliedriger stickstoffhaltiger Ring sich befindet, sollen nun die Verbindungen mit fünfgliedrigem Ring besprochen werden. Sie leiten sich von den Grundkörpern Pyrrol, C_4H_5N, Thiophen, C_4H_4S, und Furfuran, C_4H_4O, ab:



Pyrrol, C_4H_5N, kommt im Steinkohlenteer und im Knochenöl vor und entsteht bei der trockenen Destillation des schleimsauren und zuckersauren Ammoniums und beim Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub. Es ist eine chloroformähnlich riechende, farblose, bei 130° siedende, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von schwach basischen Eigenschaften. Mit Säuren vereinigt es sich zu Salzen, die schon beim Kochen sich zersetzen. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan purpurrot. An der Luft färbt es sich schnell braun, allmählich scheidet es eine braunrote amorphe Substanz ab, das Pyrrolrot, $C_{12}H_{14}N_2O$. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Dihydropyrrol, Pyrrolin, C_4H_6NH, eine bei 90° siedende Flüssigkeit, schliesslich in Tetrahydropyrrol, Pyrrolidin, $C_4H_8NH = \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > NH$, Tetramethylenimin, eine bei 87° siedende Flüssigkeit verwandelt.

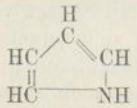
Kalium löst sich in Pyrrol unter Wasserstoffentwickelung auf und erzeugt Pyrrolkalium, C_4H_4NK, eine weisse, amorphe Substanz, welche durch Wasser zu Pyrrol und Kaliumhydroxyd zersetzt wird. Erhitzt man Pyrrolkalium mit Chloroform, so entsteht Chlorpyridin, C_5H_4ClN: $C_4H_4NK + CHCl_3 = C_5H_4ClN + KCl + HCl$. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert Pyrrol neben Acetylpyrrol, $C_4H_4.NC_2H_3O$, das Pseudoacetylpyrrol oder Methylpyrrolketon, $C_4H_3(NH).CO.CH_3$, indem die Acetylgruppe ein H des Pyrrolkerns ersetzt. Dasselbe bildet bei 90° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod entstehen Tetrachlorpyrrol, $C_4Cl_4.NH$, Tetrabrompyrrol, $C_4Br_4.NH$, und Tetrajodpyrrol, Jodol genannt C_4J_4NH.

Im Pyrrol kann sowohl der Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt sein, z. B. $C_4H_4.NCH_3$, $C_4H_4NC_2H_5$, als auch ein oder

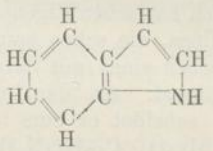
mehrere Wasserstoffatome des C_4H_4. In letzterem Falle entstehen die sogen. Homopyrrole. Bei der Konstitution des Pyrrols $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!NH$ sind je zwei Monosubstitute des Pyrrols möglich, je nachdem das H eines der dem NH benachbarten CH ersetzt ist (α-Verbindungen), oder ein H der beiden anderen CH (β-Verbindungen). Die methylierten Pyrrole kommen im Knochenöl vor.

Bei der Destillation von Leim erhält man eine als Pyrocoll bezeichnete, in gelben, bei 268° schmelzenden Blättchen krystallisierende Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$, welche beim Kochen mit Kalilauge in Pyrrolcarbonsäure, $C_4H_3(NH).CO_2H$, bei 191° schmelzende Prismen) übergeht und ein eigentümliches Anhydrid dieser Säure von der Konstitution $C_4H_3.N\begin{matrix} | \\ CO \end{matrix}\!\!-\!\!\begin{matrix} | \\ CO \end{matrix}\!\!-\!N.C_4H_3$ ist.

Wie vom Benzol das Naphtalin, vom Pyridin das Chinolin, so leitet sich vom Pyrrol die Grundsubstanz des Indigofarbstoffs, das Indol, ab.



Pyrrol



Indol.

Indol, C_8H_7N, zuerst aus dem Indigo dargestellt, ist nebst seinen methylierten Derivaten ein Zerfallprodukt der Eiweisskörper und kommt in den Fäces vor. Allgemeine Darstellungsweise für Indol und seine Derivate ist die Kondensation von aromatischen o-Amidoverbindungen, z. B.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}CHCl \\ NH_2 \end{matrix} = HCl + C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > CH,$$

oder

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} = H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > C.CH_3;$$

Indol und seine Derivate entstehen ferner durch Kondensation der aromatischen Hydrazone der Aldehyde und Ketone. Die Hydrazine vereinigen sich bekanntlich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung (vergl. 111), z. B. $C_6H_5N_2H_3 + C_2H_4O = C_6H_5.N_2H.C_2H_4 + H_2O$. Beim Erhitzen, namentlich mit Chlorzink spalten diese Verbindungen Ammoniak ab und verwandeln sich in Indole, z. B.: $C_6H_5.N_2H.C_2H_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} C_2H_2 \\ | \\ NH \end{matrix} + NH_3$.

Indol bildet bei 52° schmelzende Blättchen, siedet unter teilweiser Zersetzung bei 245°, besitzt einen unangenehmen fäkalartigen Geruch und färbt in alkoholischer Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Es entsteht in kleiner Menge bei der Fäulnis der Eiweissstoffe und ist in den Fäces enthalten.

Oxindol, $C_8H_7NO = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} > CO$, durch Reduktion von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure dargestellt, schmilzt bei 120°.

Dioxindol, $C_8H_7NO_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CH(OH) \\ NH \end{matrix} > CO$, durch Kochen von Isatin, dem Oxydationsprodukt des Indigo, mit Zinkstaub dargestellt, schmilzt bei 180°. Dem Oxindol isomer ist **Indoxyl,** $C_8H_7NO = C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} > CH$, welches als indoxylschwefelsaures Kalium, $C_8H_6NO.SO_4K$, im Harn der Pflanzenfresser vorkommt.

Es entsteht aus seiner Carbonsäure (Indoxylsäure), $C_9H_7NO_3$, und ist ein in Wasser leicht lösliches Oel, welches in saurer Lösung leicht verharzt, in alkalischer Lösung aber schon durch den Sauerstoff der Luft, sofort durch Eisenchlorid und Salzsäure zu Indigblau oxydiert wird.

Indoxylcarbonsäure, $C_9H_7NO_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} > C.CO_2H$, ist von grosser Bedeutung geworden, weil aus ihr der blaue Farbstoff des Indigo in grossem Massstab bereitet wird. Sie wird aus der Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure) dargestellt, indem man diese durch Chloressigsäure, $CH_2Cl.CO_2H$, in o-Phenylglycincarbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ NH.CH_2.CO_2H \end{matrix}$, überführt, welche durch Schmelzen mit Alkali in Indoxylcarbonsäure verwandelt wird. Sie geht sehr leicht in Indigblau über.

Neben Indol und in grösserer Menge als dieses entsteht bei der Fäulnis der Eiweisskörper und findet sich daher auch in den menschlichen Fäces **Skatol,** $C_9H_9N = C_6H_4 < \begin{matrix} C.CH_3 \\ NH \end{matrix} > CH$, welches auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Propionaldehyd, $CH_3.CH_2.CHO$, dargestellt worden ist. Es bildet bei 95° schmelzende, intensiv nach Fäces riechende Blättchen.

Isomer dem Skatol sind das α-**Methylketol,** $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > C.CH_3$, welches aus Phenylhydrazin und Aceton dargestellt worden ist (bei 60° schmelzend) und das Methylindol $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NCH_3 \end{matrix} > CH$ (bei 240°

siedendes Oel), welches aus Methylphenylhydrazin und Brenztraubensäure erhalten worden ist. Hierbei entsteht zuerst die Methylindolcarbonsäure, $C_9H_8N.CO_2H$, welche leicht Kohlensäure abspaltet. Das Methylindol besitzt keinen fäkalartigen Geruch.

Das wichtigste Derivat des Indols ist das **Indigblau** oder **Indigotin.** Es bildet sich als blaues Häutchen zuweilen beim Stehen von Harn oder Milch der Pflanzenfresser und entsteht hier durch Oxydation des Indoxyls. Es bildet den Hauptbestandteil des käuflichen Indigos.

In verschiedenen Pflanzen (Indigofera-Arten, *Isatis Tinctoria*, *Anil*, oder Waid, *Polygonum Tinctorium* etc.) kommt ein glycosidartiger Stoff vor, welcher durch Gärung 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 natürliche Indigo besteht aus mehreren Stoffen, Indigblau, Indigrot, Indigbraun etc.

Indigblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, stellt ein rein blaues, geschmack- und geruchloses, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver dar. Bei ca. 300° geht es unter teilweiser Zersetzung in purpurroten Dampf über, welcher sich zu glänzenden, tiefkupferfarbenen Prismen kondensiert. Durch Kochen mit Kalilauge und gepulvertem Braunstein wird es in Anthranilsäure, durch Destillation mit Kaliumhydroxyd in Anilin zersetzt. Rauchende und auch sehr konzentrierte Schwefelsäure lösen es unter Bildung von Sulfosäure auf. Diese Lösung wird in der Färberei benutzt. Das Indigblau vereinigt sich nämlich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefelsäurerest: $C_{16}H_9N_2O_2.HSO_3$, Purpursulfosäure, welche in verdünnten Säuren unlöslich ist, und $C_{16}H_8N_2O_2.2HSO_3$, Indigblausulfosäure, welche in verdünnten Säuren löslich ist. Versetzt man daher die Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure mit Wasser, so fällt die Purpursulfosäure nieder, während die Indigblausulfosäure in Lösung bleibt.

Behandelt man Indigblau bei Gegenwart von Alkalien mit reduzierend wirkenden Stoffen (Schwefelwasserstoff, Eisensulfat, hydroschweflige Säure etc.), so nimmt es ein Molekül Wasserstoff auf, verliert seine blaue Farbe und verwandelt sich in Indigweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$: $C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Indigweiss ist gelblich gefärbt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und geht an der Luft wieder in Indigblau über. Da es in Alkalien leicht löslich ist, wird es hauptsächlich in der Indigofärberei benutzt *(Indigküpe)*.

Die Konstitution für Indigblau und Indigweiss ist:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4,$$

Indigblau.

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>C_6H_4.$$

Indigweiss.

Wenn man Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure oxydiert, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Isatin, $C_8H_5NO_2$: $C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = 2\,C_8H_5NO_2$.

Isatin, $C_8H_5NO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>CO$, bildet rotbraune, bei 201° schmelzende Prismen, ist geruchlos, schmeckt bitter, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich unter teilweiser Zersetzung. Es löst sich in kalter Kalilauge mit violetter Farbe, erwärmt man aber diese Lösung, so nimmt es ein Molekül Wasser auf, während die Lösung gelb wird, und es entsteht das Kaliumsalz der Isatinsäure, $C_8H_7NO_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\NH_2\end{matrix}$.

Es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Isatinchlorid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>CCl$, übergeführt, welches durch Zinkstaub in Indigblau verwandelt wird. Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff wird das Isatin in Dioxindol, Oxindol, schliesslich in Indol übergeführt.

Indigblau kann ausser nach den bereits erwähnten Methoden dargestellt werden, indem man Orthonitrobenzaldehyd in Aceton löst und verdünnte Natronlauge hinzusetzt, es scheidet sich allmählich Indigblau ab:

$$2\,C_7H_5O(NO_2) + C_3H_6O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 3\,H_2O + CO_2.$$

Nach dieser Methode lassen sich leicht gechlorte, gebromte etc. Derivate des Indigblaus darstellen, wenn z. B. gechlorter Orthonitrobenzaldehyd etc. angewandt wird.

Indigblau wird synthetisch in grossem Massstabe auf folgendem Wege gewonnen. Naphtalin, $C_{10}H_8$, wird durch Oxydation mittels Schwefelsäure und Quecksilbersulfat in Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, dieses durch Ammoniak in Phtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, letzteres durch Brom und Kalilauge in Anthranilsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}$, übergeführt, welche durch Chloressigsäure in Phenylglycin-o-carbon-

säure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ NH.CH_2.CO_2H \end{matrix}$, darauf durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Indoxylcarbonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} C.OH \\ \| \\ NH.C.CO_2H \end{matrix}$, schliesslich in Indigblau verwandelt wird.

Furfuran, C_4H_4O.

Furfuran oder Tetrol, $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix} > O$, entsteht bei der Destillation der Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, mit überschüssigem Natronkalk und ist eine bei 32° siedende, eigentümlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Furfurol, $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} CH{=}C < CHO \\ | \qquad\quad O \\ CH{=}CH \end{matrix}$, der Aldehyd der Brenzschleimsäure, entsteht bei der Destillation von Kleie, Mehl, Sägemehl mit verdünnter Schwefelsäure und ist eine bei 162° siedende, angenehm riechende, an der Luft braun werdende Flüssigkeit.

Als Aldehyd verbindet es sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, wird es durch Natriumamalgam zu Furfuralkohol (eine gummiartige Masse) reduziert, durch Silberoxyd zu Brenzschleimsäure oxydiert, vereinigt es sich mit anderen Aldehyden unter Austritt von Wasser, liefert es mit Hydroxylamin das Aldoxim, $C_4H_3O.CHNOH$, etc. Durch wässeriges Ammoniak wird es in Furfuramid, $(C_4H_3O.CH)_3N_2$, welches dem Hydrobenzamid analog ist und bei 107° schmelzende Krystalle bildet, verwandelt. Mit Säureanhydriden vereinigt es sich wie der Benzaldehyd zu ungesättigten Säuren, z. B. mit Essigsäureanhydrid zu Furfuracrylsäure, $C_4H_3O.CH{=}CH.CO_2H$, welche bei 135° schmelzende, zimtartig riechende Krystalle bildet.

Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3 = C_4H_3O.CO_2H$, entsteht durch trockene Destillation der Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$:

$$C_6H_{10}O_8 = C_5H_4O_3 + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Sie bildet bei 134° schmelzende Nadeln, die schon bei 100° sublimieren und in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Sie vermag vier Bromatome zu addieren, wenn sie Bromdämpfen ausgesetzt wird, wird aber durch Bromwasser in Fumarsäure verwandelt.

In derselben Beziehung wie Indol zum Pyrrol steht zum Furfuran das **Cumaron**, $C_8H_6O = C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} > CH$, welches nebst seinen Homologen im Steinkohlenteer vorkommt. Es ist ein leicht verharzendes, bei 177° siedendes Oel.

Thiophen, C_4H_4S.

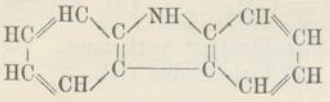
Noch grössere Aehnlichkeit wie Furfuran besitzen Thiophen und seine Derivate mit den Benzolverbindungen. Thiophen und seine Homologen finden sich in kleiner Menge im Steinkohlenteer, und zwar, da sie nahezu dieselben Siedepunkte besitzen wie die entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, findet sich Thiophen selbst im käuflichen Benzol, die beiden Methylthiophene, Thiotolen, im käuflichen Toluol, die Dimethylthiophene, Thioxen, im Xylol etc. Da sie sich noch leichter mit konzentrierter Schwefelsäure zu Sulfosäuren vereinigen als die aromatischen Kohlenwasserstoffe, so gelingt ihre Isolierung durch Schütteln der käuflichen Kohlenwasserstoffe mit kleinen Mengen Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser lösen sich die entstandenen Sulfosäuren auf, aus welchem dann nach Neutralisation die Sulfogruppe durch Destillation abgespalten und die Thiophene zurückgebildet werden können. Die Thiophene entstehen auch bei der Destillation der Bernsteinsäure und deren Homologen mit Schwefelphosphor. Alle Thiophene liefern mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Isatin versetzt intensiv dunkelblaue Färbung (Indopheninreaktion).

Thiophen ist eine bei 84° siedende Flüssigkeit, welche sich allen Reagentien gegenüber wie Benzol verhält. Es ist deshalb aus dem Thiophen eine sehr grosse Anzahl von Derivaten dargestellt worden, unter denen nur die beiden der Benzoësäure entsprechenden Thiophensäuren, $C_4H_3S.CO_2H$, erwähnt werden sollen.

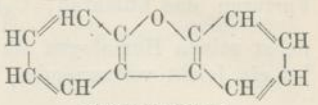
Thionaphten, $C_8H_6S = C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ C_6 \end{matrix} > CH$, schmilzt bei 31°, siedet bei 221° und riecht dem Naphtalin ähnlich.

Höher kondensierte Stoffe der drei Körperklassen Pyrrol, Furfuran und Thiophen, welche im Steinkohlenteer vorkommen,

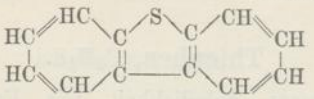
sind Carbazol, $C_{12}H_9N$, Diphenylenoxyd, $C_{12}H_8O$, und Diphenylensulfid, $C_{12}H_8S$.



Carbazol



Diphenylenoxyd



Diphenylensulfid.

Carbazol, Diphenylenimid, $C_{12}H_9N$, bildet sich auch beim Durchleiten von Anilin oder Diphenylamin durch glühende Röhren, schmilzt bei 238° und siedet bei 351°.

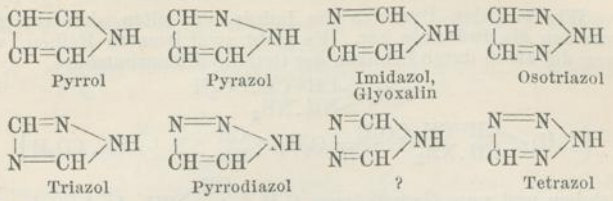
Diphenylenoxyd, $C_{12}H_8O$, durch Destillation von Phenylphosphat mit Kalk zu erhalten, schmilzt bei 81° und siedet bei 287°.

Diphenylensulfid, $C_{12}H_8S$, entsteht beim Durchleiten von Phenylsulfid durch glühende Röhren, schmilzt bei 97° und destilliert bei 332°.

Nachdem wir im Pyridin und Pyrrol nebst Derivaten sechs- und fünfgliedrig-ringförmige Verbindungen kennen gelernt haben, deren Ring ausser Kohlenstoff ein Stickstoffatom, im Furfuran und Thiophen auch Verbindungen, deren fünfgliedriger Ring ausser Kohlenstoff ein Atom Sauerstoff oder Schwefel enthält, gelangen wir zu den sehr zahlreichen Körperklassen, welche fünf- oder sechsgliedrige Ringe enthalten, in deren Ring aber neben Kohlenstoff mehrere Stickstoffatome oder ausser Stickstoff noch Sauerstoff oder Schwefel sich befinden. Man bezeichnet im allgemeinen die hier zu besprechenden Körperklassen, welche einen fünfgliedrigen Ring enthalten, als **Azole**, diejenigen, welche einen sechsgliedrigen Ring enthalten, als **Azine**. Wenn sie neben Stickstoff Sauerstoff im Ring enthalten, so heissen sie Oxazole oder Oxazine, enthalten sie neben Stickstoff Schwefel, so heissen sie Thiazole oder Thiazine. Enthalten sie mehr als zwei N, so benennt man sie meist nach der Zahl der Stickstoffatome (Triazole, Tetrazole, Triazine, Tetrazine etc.).

Da die Körperklassen mit fünfgliedrigem Ring vom Pyrrol, Furfuran oder Thiophen abgeleitet werden können, indem ein oder

mehrere CH durch N ausgetauscht gedacht werden (wie Pyridin vom Benzol), so sind die Isomerien leicht zu verstehen:



Denken wir uns in diesen Körperklassen das NH durch O oder S ersetzt, so haben wir die entsprechenden von Furfuran oder Thiophen sich ableitenden Körperklassen.

Am wichtigsten ist die Gruppe der **Pyrazole.**

Pyrazol, $C_3H_4N_2$ oder $\begin{matrix} CH{=}N \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!NH$, aus seiner Carbonsäure erhalten, schmilzt bei 70° und siedet bei 187°. Das um 2 H reichere $C_3H_6N_2$ heisst Pyrazolin $= \begin{matrix} CH{=}N \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$, dessen Keton $C_3H_4N_2O$ Pyrazolon $= \begin{matrix} CH{=}N \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NH$, und das um 4 H reichere $C_3H_8N_2$ Pyrazolidin $= \begin{matrix} CH_2{-}NH \\ | \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$.

Pyrazole entstehen durch Einwirkung von Hydrazinen auf β-Dikatone: $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + H_2N.NH_2 = CH_3.\begin{matrix} C{-}CH{=}C \\ \| \qquad | \\ N\!\!-\!\!\!-\!\!NH \end{matrix}.CH_3$ $+ 2H_2O$. Von grösserer Bedeutung ist die leichte Bildung von Pyrazolonen durch Einwirkung von Hydrazinen auf β-Ketonsäureester, z. B. Acetessigester. Auf diesem Wege sind sehr zahlreiche Pyrazolone dargestellt worden, z. B. $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_6H_5NH.NH_2 = H_2O + C_2H_6O + CH_3.\begin{matrix} C{-}CH_2{-}CO \\ \| \qquad | \\ N\!\!-\!\!\!-\!\!NC_6H_5 \end{matrix}$, von denen das wichtigste das **Phenylmethylpyrazolon,** $CH_3.\begin{matrix} C.CH_2.CO \\ \| \qquad | \\ N\!\!-\!\!\!-\!\!NC_6H_5 \end{matrix}$, ist, welches durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester entsteht, bei 127° schmilzt und durch Erhitzen mit Jodmethyl in das Jodhydrat des Phenyldimethylpyrazolons oder **Antipyrins,** $\begin{matrix} CH_3.C{=}CH{-}CO \\ | \qquad | \\ CH_3.N\!\!-\!\!\!-\!\!NC_6H_5 \end{matrix}$, welches bei 114° schmilzt, übergeht. Antipyrin besitzt stark basische Eigenschaften. Neben Antipyrin wird sein salicylsaures Salz unter dem Namen **Salipyrin** in der Heilkunde verwendet.

Pyrazolcarbonsäuren entstehen durch Oxydation von alkylierten Pyrazolen, Pyrazoline durch Reduktion der Pyrazole.

Wie von den Pyrrolen die Indole, so leiten sich von den Pyrazolen die **Indazole** her. Es giebt zwei isomere Reihen, von denen die einen durch Erhitzen der Orthohydrazinzimtsäure,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}CH.CO_2H \\ NH.NH_2 \end{matrix}$$

$$\left(C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}CH.CO_2H \\ NH.NH_2 \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > N + CH_3.CO_2H \right)$$

entstehen und vom Grundkörper $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ N \end{matrix} > NH$ Indazol, sich ableiten, die anderen aus Orthoamidoaldoximen oder -ketoximen, z. B. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}NOH \\ NH_2 \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > N + H_2O$, entstehen und vom Grundkörper $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} > N$, Isindazol, sich herleiten.

Imidazole, Glyoxaline, $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ N{=}CH \end{matrix} > NH$, entstehen durch Einwirkung von Ammoniak und Aldehyden auf Glyoxal, CHO.CHO, oder andere o-Diketone. Sie sind stärker basisch als die isomeren Pyrazole.

Von ihnen leiten sich die **Benzimidazole,** $C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > CH$ her, welche durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Carbonsäuren oder deren Anhydride entstehen, z. B. $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + CH_3COOH = 2H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} > C.CH_3$. Die Imidazole sind Amidine.

Den Imidazolen entsprechen die **Oxazole,** $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ N{=}CH \end{matrix} > O$, welche durch Einwirkung von Säureamiden auf Bromacetophenon und ähnliche Verbindungen entstehen: $C_6H_5.CO.CH_2Br + NH_2.CO.CH_3$ giebt $C_6H_5.\begin{matrix} C{=}CH \\ | \\ N{=}C \end{matrix} > O.$ CH_3

Benzoxazole, $C_6H_4 < \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} > C.CH_3$, entstehen durch Einwirkung von Säuren auf o-Amidophenol.

Isomer den Oxazolen sind die **Isoxazole,** $\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}N \end{matrix} > O$, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf β-Diketone oder β-Ketonaldehyde entstehen, z. B. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + NH_2OH$ giebt $CH_3.\begin{matrix} C{=}CH{=}C \\ \| \qquad\quad | \\ N\text{———}O \end{matrix}.CH_3$.

Die von ihnen sich ableitenden **Benzisoxazole** oder **Indoxazene**, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}>N$, entstehen durch Einwirkung von Alkalien auf die Oxime der o-Nitro- oder o-Halogenderivate der aromatischen Ketone:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)=NOH\\NO_2\end{matrix} + KOH = KNO_2 + H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)\\O\end{matrix}>N.$$

Thiazole, $\begin{matrix}N=CH\\|\\CH=CH\end{matrix}>S$, entstehen durch Einwirkung der Thioamide auf gechlorte Aldehyde oder Ketone: $CH_3.CSNH_2 + CH_2Cl.CHO = HCl + H_2O + CH_3.C<\begin{matrix}S-CH\\\|\\N-CH\end{matrix}$. Thiazol, C_3H_3NS, riecht dem Pyridin ähnlich und siedet bei 117°. Es sind zahlreiche Glieder dieser Körperklasse bekannt. Sie sind den Pyridinen sehr ähnliche basische Verbindungen.

Benzothiazole, $C_6H_4<\begin{matrix}N\\S\end{matrix}>CH$, entstehen durch Einwirkung von Säuren auf o-Amidothiophenole: $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix} + CH_3.COOH = 2H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}N\\S\end{matrix}>C.CH_3$, und gleichen in allen Beziehungen den Chinolinen.

Triazole entstehen sehr leicht in sehr verschiedenen Reaktionen. So bilden sich Osotriazole, $\begin{matrix}CH=N\\|\\CH=N\end{matrix}>NH$, aus Osotetrazonen, welche bei der Oxydation der aus α-Diketonen und Hydrazinen resultierenden Hydrazone entstehen, z. B.

$$1)\ CH_3.CO.CO.CH_3 + 2C_6H_5.N_2H_3 + O = 2H_2O + \begin{matrix}CH_3.C=N.NC_6H_5\\|\qquad\quad|\\CH_3.C=N.NC_6H_5\end{matrix},$$

$$2)\ \begin{matrix}CH_3.C=N.NC_6H_5\\|\qquad\quad|\\CH_3.C=N.NC_6H_5\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3.C=N\\|\\CH_3.C=N\end{matrix}>NC_6H_5 + C_6H_5NH_2.$$

Ebenso entstehen die eigentlichen Triazole, $\begin{matrix}CH=N\\|\\N=CH\end{matrix}>NH$, durch Erwärmen der Säureverbindungen der Hydrazidine:

$$C_6H_5.C<\begin{matrix}NH_2\\N.NHCO.CH_3\end{matrix} = H_2O + C_6H_5.C<\begin{matrix}N=C.CH_3\\|\\N-NH\end{matrix},$$

und aus den Dihydrotetrazinen. Beide Körperklassen sind schwach basische Verbindungen, in denen der Imidwasserstoff auch leicht durch Metalle ersetzt werden kann.

In entsprechender Weise entstehen aus den Oximen $\begin{array}{l} R.C{=}NOH \\ | \\ R.C{=}NOH \end{array}$ und aus symmetrischen Säurehydrazinen $\begin{array}{l} NH.CO.R \\ | \\ NH.CO.R \end{array}$ durch Abspaltung von Wasser die fünfgliedrigen

$$\begin{array}{l} R.C{=}N \\ \quad | \\ R.C{=}N \end{array}\!\!>O \text{ **Furazane** und } \begin{array}{l} N{-}C.R \\ | \quad >O \\ N{-}C.R \end{array} \text{ **Oxybiazole.**}$$

Endlich entstehen die **Tetrazole**, $\begin{array}{l} HC{=}N \\ \quad | \\ N{=}N \end{array}\!\!>NH$, sehr leicht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Hydrazidine:

$$R.C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown N.NH_2 \end{array} + HNO_2 = 2H_2O + R.C\begin{array}{l} \diagup N{=}N \\ \diagdown N{-}NH \end{array}.$$

Sie besitzen stark saure Eigenschaften. Das Tetrazol, CH_2N_4, schmilzt bei 156°.

Auch von den Verbindungen mit sechsgliedrigem Ringe sind die stickstoffhaltigen die wichtigsten. Bei Vorhandensein von 2N im Ringe haben wir die drei isomeren Reihen:

$$CH\begin{array}{l} \diagup CH{-}CH \\ \diagdown CH{=}N \end{array}\!\!>N, \quad CH\begin{array}{l} \diagup CH{-}N \\ \diagdown CH{-}N \end{array}\!\!> , \quad CH\begin{array}{l} \diagup N{-}CH \\ \diagdown CH{-}N \end{array}\!\!>CH,$$

Orthodiazine, Metadiazine, Paradiazine,
Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine.

Die **Pyridazine** entstehen durch Oxydation ihrer Dihydroverbindungen, welche ihrerseits aus Hydrazinen und 1.4 Diketonen sich bilden: $R.CO.CH_2.CH_2.CO.R + NH_2.NH_2 = R.\underset{\underset{N}{\|}}{C}{-}CH_2.CH_2.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.R$ $+ O = R.\underset{\underset{N}{\|}}{C}{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{N}{\|}}{C}R$. Sie sind den Pyridinen ähnliche basische Stoffe.

Die **Pyrimidine** entstehen durch Einwirkung von β-Diketonen auf Amidine:

$$R.C\begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{array} + CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 = R.C\begin{array}{l} \diagup N{-}C.CH_3 \\ \diagdown N{=}C \quad CH \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array} + 2H_2O.$$

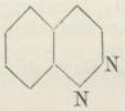
Namentlich leicht entstehen Oxypyrimidine durch Einwirkung von β-Ketonsäureestern, z. B. Acetessigester, auf Amidine, z. B.

$$CH_3.C\begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{array} + CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$$
$$= H_2O + C_2H_6O + CH_3.C\begin{array}{l} \diagup N{-}C.CH_3 \\ \diagdown N{=}COH \quad >CH \end{array}.$$

Die Polymerisationsprodukte der aliphatischen Nitrile, die sogen. Kyanalkine, sind Amidopyrimidine, so z. B. das Kyanmethyl, $(CH_3.CN)_3$, nichts anderes als $CH_3.C\begin{cases}N-C-CH_3\\ \quad\quad\quad\;\; =CH\\ N=C.NH_2\end{cases}$. Die sauerstofffreien Pyrimidine sind starke Basen. Die sauerstoffhaltigen besitzen neben basischen Eigenschaften phenolartigen Charakter, lösen sich daher in Alkalien leicht auf.

Die **Pyrazine** endlich entstehen aus α-Amidoaldehyden oder α-Amidoketonen unter Wasseraustritt und Entwickelung von Wasserstoff: $2NH_2.CH_2.CHO = 2H_2O + HC\begin{cases}N-CH\\ CH=N\end{cases}CH + H_2$. Sie sind schwache Basen, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Durch naszierenden Wasserstoff (Natrium und Alkohol) werden sie in dem Piperidin ähnliche Hexahydroverbindungen, **Piperazine**, verwandelt. Das Diäthylendiamin, $CH_2\begin{cases}NH-CH_2\\ CH_2-NH\end{cases}CH_2$, (S. 123) ist deshalb Piperazin genannt worden.

Von den Pyridazinen leiten sich her:

1)  **Cinnoline** 2)  **Phtalazine;**

erstere nur in wenigen Gliedern bekannt, letztere durch Einwirkung von Hydrazin auf in den Seitenketten bromierte Orthoderivate des Benzols zu erhalten, z. B. $C_6H_4.(CHBr_2)_2 + N_2H_4 = 4HBr + C_6H_4\begin{cases}CH=N\\ CH=N\end{cases}$. Beide Verbindungsklassen besitzen basischen Charakter.

Von den Pyrimidinen leiten sich her die **Chinazoline**, $C_6H_4\begin{cases}CH=N\\ N=CR\end{cases}$, welche aus den Säureverbindungen des o-Amidobenzaldehyds durch Einwirkung von Ammoniak sich bilden, z. B.

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\ NH.CO.CH_3\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CH=N\\ N=C.CH_3\end{cases} + 2H_2O.$$

Sie sind starke Basen, welche durch naszierenden Wasserstoff in Dihydroverbindungen übergehen.

Von den Pyrazinen endlich leiten sich her die

Chinoxaline, $C_6H_4\begin{cases}N=CR\\ N=CR\end{cases}$, welche aus Phenylendiamin und o-Diketonen entstehen. Sie sind schwache Basen. Durch Reduktion können sie in Di- und Tetrahydrochinoxaline übergeführt werden.

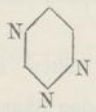
Dem Anthracen und Acridin entspricht in seiner Konstitution das **Phenazin** *(Azophenylen)*, $C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$, von welchem wichtige Farbstoffklassen *(Eurhodine, Induline, Saffranine)* sich herleiten. Sie entstehen durch Einwirkung von o-Diaminen auf o-Chinone oder o-Dioxybenzole: z. B.

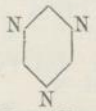
$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + C_6H_4\langle{}^{OH}_{OH} + O = 3H_2O + C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4.$$

Eurhodine sind Amidophenazine, welche aus Triamidobenzol entstehen: $NH_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$, ihnen entsprechen Oxyphenazine oder Eurhodole, $OH.C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$. Die **Induline**, deren einfachstes Glied $NH{=}C_6H_3\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_4$ ist, entstehen durch Einwirkung aromatischer Amine auf Amidoazoverbindungen; die **Saffranine** endlich, welche Salze sind und deren einfachstes Glied $NH_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$ ist, entstehen durch Oxydation eines Gemenges von p-Diaminen und m-Amidoderivaten des Diphenylamins. Sie sind meist rote Farbstoffe.

Triazine. Von den drei Körperklassen


α-Triazine


β-Triazine.


Kyanidine

erwähnen wir nur die dritte, deren Glieder durch Einwirkung von Säureanhydriden auf aromatische Amidine entstehen: z. B. $C_6H_5.C\langle{}^{N=C.C_6H_5}_{N-C.CH_3}{>}N$, Methyldiphenylkyanidin aus Essigsäureanhydrid und Benzamidin. Zu dieser Klasse gehört auch das feste Chlorcyan, $C_3N_3Cl_3$, die Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3$, Melamin, $C_3N_3(NH_2)_3$, Ammelin, $C_3N_3(OH)(NH_2)_2$, Ammelid, $C_3N_3(OH)_2NH_2$, und die Blutlaugensalze.

Tetrazine. Dihydroderivate der Verbindungen mit vier benachbarten N; d. h. $RC\langle{}^{N-NH}_{CR=N}\rangle NH$ erhält man durch Oxydation der aus o-Diketonen und Hydrazinen entstehenden Osazone.

Symmetrische Tetrazine, $RC\begin{matrix}<N=N\\ N-N>\end{matrix}CR$, bilden sich sehr leicht durch Oxydation ihrer Dihydroderivate

$$R.C\begin{matrix}<N-N\\ NH-NH>\end{matrix}C.R,$$

welche ihrerseits durch Kondensation der Hydrazidine entstehen Es sind beständige rotgefärbte, indifferente Stoffe.

Von den Oxazinen und Thiazinen ist nur das Diphenthiazin oder Thiodiphenylamin, $C_6H_4\begin{matrix}<NH\\ S>\end{matrix}C_6H_4$, zu erwähnen, von welchem sich der wichtige Farbstoff **Methylenblau,** $C_{16}H_{18}N_3SCl = (CH_3)_2N.C_6H_3\begin{matrix}<N\\ S>\end{matrix}C_6H_3:N(CH_3)_2Cl$, ableitet. Er wird durch Einwirkung von Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff auf Dimethyl-p-phenylendiamin erhalten.

Für eine Reihe in der Natur vorkommender Verbindungen ist die Verbindung $C_5H_4O_2$, **Pyron,** von der Konstitution $CO\begin{matrix}<CH=CH\\ CH=CH>\end{matrix}O$ Grundsubstanz, so dass die Klasse als Pyronverbindungen bezeichnet wird.

Hierher gehört die im Opium vorkommende **Mekonsäure** (Oxypyrondicarbonsäure), $C_7H_4O_7$ oder $CO\begin{matrix}CO_2H-<C=C>-CO_2H\\ <C(OH):C>O\end{matrix}$ (s. S. 279), welche beim Kochen mit Wasser Kohlensäure abspaltet und in Komensäure, Oxypyroncarbonsäure, $C_5H_2O_2(OH)CO_2H$, bei der Destillation nochmals CO_2 abspaltet und in Pyromekonsäure, Oxypyron, $C_5H_3O_2(OH)$, übergeht.

Hierher gehört ferner die Chelidonsäure, Pyrondicarbonsäure, $C_7H_4O_6 + H_2O = C_5H_2O_2(CO_2H)_2$, welche im *Chelidonium majus* vorkommt, bei 262° schmilzt und beim Erhitzen zunächst in Komansäure (Pyroncarbonsäure), $C_6H_4O_4$, dann in Pyron, $C_5H_4O_2$, selbst übergeht. Das Pyron bildet bei 32° schmelzende Krystalle.

Alle Pyronverbindungen gehen durch Ammoniak leicht in Pyridinverbindungen über, indem das O durch NH ersetzt wird. Pyron selbst liefert γ-Pyridon, $CO\begin{matrix}<CH=CH\\ CH=CH>\end{matrix}NH$.

Zur Pyrongruppe in naher Beziehung steht die Gruppe des **Xanthons,** $CO\begin{matrix}<C_6H_4\\ C_6H_4>\end{matrix}O$, (darstellbar durch Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid). Hervorzuheben ist Dioxyxanthon, **Euxanthon,** $CO\begin{matrix}<C_6H_3(OH)\\ C_6H_3(OH)>\end{matrix}O$, ein im Indischgelb enthaltener gelber Farbstoff.

Gallenstoffe.

Wir gehen nun zur Beschreibung der wichtigsten, den tierischen Organismus zusammensetzenden Stoffe über, wollen aber die Eigenschaften und Metamorphosen einiger in ihm 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 reagieren. Sie ist eine einbasische Säure. Wird sie mit Zuckerlösung und darauf mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so giebt sie eine tief purpurrote Lösung. Mit verdünnten Säuren gekocht, spaltet sie sich in Glycocoll, $CH_2(NH_2).CO_2H$ (s. S. 130) und unlösliches amorphes Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$. Dagegen spaltet sie sich, mit verdünnten Alkalien gekocht, in Glycocoll und **Cholalsäure,** $C_{24}H_{40}O_5$: $C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5$.

Cholalsäure krystallisiert mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in farblosen, glasglänzenden, in Wasser unlöslichen, bei 195° schmelzenden Quadratoctaëdern.

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NO_7S$, bildet farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln, die beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Säuren in Cholalsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, und Taurin, $C_2H_7NO_3S$ (s. S. 124) zersetzt werden.

Diese beiden Säuren, die Glycocholsäure und die Taurocholsäure, sind in wechselndem Verhältnis zueinander in der Galle fast aller Tiere 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 Hyocholalsäure, $C_{25}H_{40}O_4$: $C_{27}H_{43}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{25}H_{40}O_4$. Die Hyocholalsäure 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 Hyocholalsäure, $C_{25}H_{40}O_4$.

In der Galle findet sich ferner **Cholesterin**, $C_{26}H_{44}O$ (S. 162), welches zuweilen in so bedeutender Menge sich ansammelt, dass es in knollenartigen Massen sich darin absetzt und die Gallensteine bildet.

Ausser den beiden Säuren und dem Cholesterin kommen in der Galle auch Farbstoffe vor, welchen die Galle ihre eigentümliche Farbe (goldrot beim Menschen, grasgrün bei den Pflanzenfressern) verdankt. **Bilirubin**, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, hellrotes, an der Luft sich braun färbendes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Alkalien mit orangeroter, bei sehr grosser Verdünnung mit gelber Farbe löslich, wird durch Sauerstoffabsorption grün gefärbt (weshalb die goldrote Farbe der Galle beim Stehen an der Luft in Grün übergeht), indem es sich in **Biliverdin**, $C_{16}H_{18}N_2O_4$, verwandelt, ein schwarzgrünes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver, welches durch Schwefligsäureanhydrid gelb gefärbt wird. Sowohl Bilirubin als Biliverdin geben in alkalischer Lösung mit gewöhnlicher Salpetersäure (welche stets salpetrige Säure enthält) versetzt, eine charakteristische Farbenreaktion; die Lösung wird erst grün, dann blau, dann violett, rubinrot, 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 ihrer alkalischen Lösung an der Luft sich bildet.

Proteïnstoffe.

Im Tier- und Pflanzenorganismus kommt eine Anzahl sehr hoch konstituierter Körper, teils in fester Form, teils gelöst vor, welche grosse Verwandtschaft miteinander besitzen und daher unter dem Namen Proteïnkörper oder Eiweissstoffe zusammengefasst werden. Sie enthalten 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 Tierreich die Hauptmenge der organischen Bestandteile. Gleichwohl entstehen sie sehr wahrscheinlich lediglich

im Organismus der Pflanzen und werden in dem tierischen Organismus, dem sie durch die Pflanzennahrung zugeführt werden, nur assimiliert und weiter verändert.

Sie kommen entweder gelöst vor (in den pflanzlichen und tierischen Flüssigkeiten) oder ungelöst in weichem, feuchtem Zustande, und zwar als organisierte Gebilde, oder amorph (als Gerinsel in Flüssigkeiten). Ihre Lösung im Pflanzen- und Tierkörper wird durch die Gegenwart geringer Mengen 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 meist unlöslich, in verdünnten Alkalien löslich. Sie sind ausserordentlich leicht veränderlich, schon durch das Fällen aus einer Lösung, und durch das Wiederlösen werden sie in geringem Masse zersetzt. In feuchtem Zustande aufbewahrt, erleiden sie schnell tiefgreifende Zersetzung, sie faulen und liefern eine grosse Menge minder hoch konstituierter Stoffe (Kohlensäure, flüchtige Fettsäure, Fette, Milchsäure, Ammoniak, Aminbasen, Ammoniumsulfid, Leucin, Tyrosin). Faulende Eiweissstoffe teilen ihre chemische Bewegung auch manchen anderen Stoffen mit, sie wirken als Fermente, sind Gärungserreger. Durch Erhitzen mit Salzsäure werden sie in eine sehr grosse Zahl von Stoffen, namentlich in Amidosäuren, Glycocoll, Leucin, ($C_6H_{13}NO_2$), Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3$, Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$, Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$, in Lysatin, $C_6H_{13}N_3O_2$, Arginin, $C_6H_{14}N_4O_2$, Indol, Skatol u. s. w. gespalten.

Man erkennt Eiweissstoffe an folgenden Reaktionen:

1) Konzentrierte Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen stark gelb (Xanthoproteïnreaktion). 2) Mit Mercurinitrat [$Hg(NO_3)_2$] gekocht und darauf mit einer Spur salpetriger Säure versetzt, werden sie rot gefärbt *(Millons Reaktion)*. 3) Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie auf Zusatz von Zuckerlösung anfangs rot, dann violettrot gefärbt. 4) Mit konzentrierter Salzsäure, worin sie sich in der Hitze lösen, längere Zeit gekocht, geben sie eine intensiv violettblaue Lösung. 5) In Kalilauge gelöst, werden sie auf Zusatz von Kupferlösung violettrot *(Biuret-Reaktion)* gefärbt.

Mit dem sauren Magensaft bei 30—40° digeriert, gehen alle Albumine in Lösung und verwandeln sich zunächst in Acidalbumine, dann in Propeptone oder Albumosen, endlich in die Peptone, die in Wasser leicht löslich sind und durch Erhitzen nicht koaguliert werden.

Man teilt gewöhnlich die Eiweissstoffe in folgende Klassen:

Albumine, Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin. Sie sind löslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien, in Kochsalz- oder Bittersalzlösungen, werden bei Gegenwart von Essigsäure aus ihrer Lösung durch Kochsalz, Bittersalz und

Ammoniumsulfat gefällt und bei Gegenwart der verschiedensten Salze durch Erwärmen auf 60—70° niedergeschlagen (koaguliert).

Globuline, Myosin, Fibrinogen. Sie sind unlöslich in Wasser, gleichen sonst den Albuminen.

Caseïne, Tiercaseïn, Pflanzencaseïn (Legumine). Sie werden durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) zum Gerinnen gebracht.

Fibrine, Blutfibrin, Muskelfibrin (Myosin), Kleberstoffe. Sie werden unlöslich, sobald sie den Organismus verlassen.

Proteïde, Hämoglobin, Vitellin. Sie sind Verbindungen von Albuminen mit anderen Stoffen und werden durch verschiedene Agentien in die beiden Bestandteile gespalten; sie verhalten sich zu den Albuminen wie die Glycoside zu den Zuckern.

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 tierischen Ernährungsflüssigkeiten, im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in den serösen Flüssigkeiten, in den Gewebsäften, im tierischen 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 zur Koagulation erforderlich. 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 Proz.) stark angesäuert, so verliert sie ihre Fähigkeit, beim Erhitzen zu coagulieren, gerinnt jedoch beim Neutralisieren mit einer Base. Die Lösung enthält nämlich sogen. Acidalbumin.

Wird koaguliertes Eiweiss mit konzentrierter Kalilauge versetzt, so erhält man eine feste elastische Gallerte, die beim Auswaschen bis zur konstanten 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.

Sehr ähnlich dem Albumin sind die **Globuline**, z. B. das in der Krystalllinse des Auges enthaltene, Krystallin genannte Eiweiss. Sie kommen in untergeordneter Menge im Eiweiss, im Chylus etc. vor und werden aus ihrer Lösung durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

Caseïne. Die Caseïne 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 infolge eines im Lab enthaltenen Ferments.

Das tierische Caseïn ist hauptsächlich in der Milch enthalten, das Pflanzencaseïn (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 tierischen Organismus, und das Gerinnsel 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 roten Blutkörperchen enthalten, diffundiert 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 (Totenstarre). 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, bildet eine klebrige, nach dem Trocknen hornartige, spröde Masse und ist ein Gemenge mehrerer Stoffe (Glutencaseïn, Glutenfibrin, Mucedin und Gliadin).

Proteïde. Die Proteïde sind, wie erwähnt, Verbindungen von Eiweissstoffen mit anderen Stoffen, welche zu den Eiweissstoffen sich wie die Glycoside zum Zucker verhalten und wie diese leicht in ihre beiden Bestandteile zerfallen.

Das Blut verdankt seine rote Farbe einem in den Blutkörperchen enthaltenen roten Farbstoff, welcher in mikroskopisch kleinen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann und **Hämoglobin** heisst. Das Hämoglobin krystallisiert mit Krystallwasser, welches es beim Liegen an der Luft allmählich verliert, und löst sich in Wasser zu einer roten 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, welches also eine Verbindung von Albumin mit Hämatin ist, vermittelt im Blute die Aufnahme von Gasen. Es absorbiert 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 rot gefärbt. Es ist daher sauerstoffhaltiges Blut (Arterienblut) hellrot, kohlensäurehaltiges Blut (Venenblut) dunkelrot gefärbt.

Mit Kohlenoxyd verbindet es sich zu einer krystallisierenden blauroten 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 Zersetzungsprodukt 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 krystallisierbare, für die Nachweisung von Blut charakteristische Verbindung eingeht.

Bringt man auf den Objektträger 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

Objektträger 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 Spektrum 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 **Licithin,** welches allen Phosphor des Vitellins enthält. Das Vitellin ist demnach eine Verbindung von Albumin mit Lecithin.

Das Lecithin, $C_{42}H_{84}NPO_9$, ist ein eigentümliches 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, $C_5H_{15}NO_2$, (S. 122) und Glycerinphosphorsäure, $C_3H_7O_2.H_2PO_4$ (s. S. 159).

Das Lecithin ist Glycerin, in welchem 2 H durch den Oelsäure- und Palmitinsäurerest vertreten sind, das dritte H durch den Phosphorsäurerest, in welchem wiederum ein H durch den Neurinrest ausgetauscht ist, also:

$$CH_2(OC_{18}H_{33}O).CH(OC_{16}H_{31}O).CH_2.OPO<\begin{matrix}OH\\O'.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3OH.\end{matrix}$$

Sehr verbreitet im Tier- und Pflanzenkörper sind die die Hauptmasse des Kerns der lebenden Zelle bildenden **Nucleïne** (*nucleus*, Kern). Sie enthalten neben Stickstoff Phosphor, sind wenig oder gar nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkalien, wenig in verdünnten Säuren löslich und zerfallen beim Kochen mit verdünnten Säuren in Eiweiss und die Nucleïnsäuren, welche beim weiteren Zerfall Hypoxanthin, Adenin, Guanin, Xanthin u. a. liefern.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Proteïnstoffe kann, wie oben erwähnt, nur in Prozentzahlen 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 %

Milchcaseïn	Leguminosencaseïn	Mandelcaseïn	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 stickstoffhaltiger Stoffe an, welche aus den eigentlichen Proteïnstoffen entstanden, mit diesen noch grosse Aehnlichkeit besitzen, sich jedoch durch einen erheblich geringeren Kohlenstoffgehalt von ihnen unterscheiden. Sie besitzen den gemeinschaftlichen Namen **Albuminoïde.**

In den Zellen und Geweben geht bei manchen pathologischen Zuständen eine eigentümliche Veränderung vor sich, die Gewebe erlangen eine wachsartige Konsistenz und werden hart. Alsdann bildet sich ein Stoff, der durch Jod allein rotbraun, durch Jod nach Benetzung mit konzentrierter Schwefelsäure grün oder blau gefärbt wird. Wegen dieser der des Stärkemehls (Amylum) ähnlichen Reaktion hat man diesen Stoff Amyloïd genannt. Es ist eine farblose, zerbröckelnde Masse, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es geht schwer in Fäulnis über.

Die tierischen Bindegewebe bilden bei längerem Kochen mit Wasser eine klare Lösung, welche beim Erkalten zu einer weichen, elastischen Masse erstarrt. Dieser beim Erkalten gelatinierende 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 imbibiert, ohne sich zu lösen. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine dünnflüssige Lösung, die beim Erkalten gelatiniert. 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 gelatinieren.

Aus seiner Lösung wird es durch Alkohol und durch Gerbsäure gefällt. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es zersetzt (neben anderen Zersetzungsprodukten entstehen hauptsächlich Glycocoll und Leucin). In feuchtem Zustande geht es leicht in Fäulnis 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 konzentrierter Schwefelsäure nur Leucin, kein Glycocoll giebt. Konzentrierte

Salzsäure zersetzt es gleichfalls, es entsteht dabei unter anderem ein gärungsfähiger Zucker, Chondroglycose.

Die hornartigen Gewebe (die Haare, Wolle, Federn, Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner, Epidermis, Epithelium) enthalten als Hauptbestandteil Hornstoff oder **Keratin**. Das Keratin bildet mit Wasser keinen Leim, löst sich aber damit bei 150° digeriert auf und gelatiniert nicht nach dem Erkalten.

Haare und Wolle enthalten viel Schwefel (ca. 5 Proz.), davon einen Teil 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 ist es 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 Albuminoïde reiht sich noch das Seidenfibrin an, welches Hauptbestandteil der Seide ist. Es ist eine weisse, glänzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und konzentrierten Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Leucin und Tyrosin, Glycocoll und Zucker.

Enzyme werden die Fermente genannt, welche bei der Zerlegung der Glycoside in ihre beiden Bestandteile, bei der Gärung und Fäulnis eine wichtige Rolle spielen. Zu ihnen gehören: *Diastase*, in keimendem Getreide, *Ptyalin*, im Speichel enthalten, welche namentlich Stärkemehl in Zucker überzuführen vermögen; *Emulsin*, in den Mandeln, *Myrosin*, im Senf enthalten, welche leicht Glycoside spalten, *Papaïn* in *Carica Papaya*, *Pepsin* im Magensaft enthalten, welche Fibrin in Peptone überführen n. s. f.

Die Enzyme stehen den Eiweissstoffen sehr nahe, über ihre chemische Natur ist nichts bekannt, man weiss nur, dass die Wirkung der Enzyme abhängig ist von der Struktur der

Kohlenhydrate, dass einzelne Enzyme, z. B. nur ganz bestimmte Glycoside zu spalten vermögen.

Bekanntlich besteht der wesentliche Unterschied zwischen Pflanzen- und Tierleben darin, dass die ersteren aus einfacheren Verbindungen, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak etc., welche sie aus der Luft und dem Boden aufnehmen, die hochkonstituierten Verbindungen zusammensetzen, während die Tiere die von den Pflanzen aufgebauten Verbindungen aufnehmen und sie durch den Lebensprozess wieder zu den ursprünglichen einfachen Verbindungen zersetzen. Das Pflanzenleben ist ein synthetischer und Reduktionsprozess (die Pflanzen nehmen vorwiegend Kohlensäure auf und geben Sauerstoff ab), das Tierleben dagegen ist ein analytischer und Oxydationsprozess (die Tiere athmen Sauerstoff ein und Kohlensäure aus).

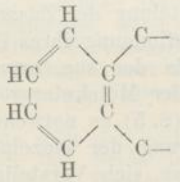
Anhang.

In der Einleitung zur Beschreibung der einzelnen Körperklassen der so überaus zahlreichen Verbindungen, welche der Kohlenstoff zu bilden vermag, haben wir bereits erfahren, dass ausser der Ermittelung der Zusammensetzung einer Verbindung durch die Bestimmung ihres Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff etc. mittels der sog. organischen Analyse (S. 2) und der Ermittelung der Molekulargrösse durch Bestimmung der Dampfdichte etc. (S. 5) es notwendig geworden ist, über die gegenseitige Lagerung der einzelnen die Verbindung zusammensetzenden Atome sich Vorstellungen zu bilden, weil die Eigenschaften einer jeden Verbindung in hohem Masse abhängig ist von der Anordnung ihrer elementaren Bestandteile. Indem man die auf den Seiten 6—17 und 152—156 kurz angedeuteten Grundanschauungen über die Aneinanderkettung der Atome ausbildete, gelangte man dazu, bei den meisten selbst sehr kompliziert zusammengesetzten Stoffen sich Rechenschaft geben zu können darüber, dass so sehr viele völlig gleich zusammengesetzte Stoffe so äusserst verschieden in ihren Eigenschaften sein können. Es sind deshalb die Methoden, welche zur Aufklärung der Konstitution eines Stoffes führen, von hoher Wichtigkeit für die Entwickelung der organischen Chemie geworden. Diese Methoden sollen, soweit sie allgemeiner Anwendung fähig sind, hier kurz besprochen werden.

Wir erachten die Konstitution einer Verbindung für aufgeklärt, wenn es gelungen ist, durch eine Reihe einfacher

chemischer Reaktionen sie von anderen, ihrer Konstitution nach bekannten chemischen Verbindungen abzuleiten. Das kann aber in zweierlei Weise geschehen. Entweder verwandeln wir die zu erforschende Verbindung in einfachere bekannte Verbindungen, analytische Methoden, oder wir stellen sie aus den einfacheren Verbindungen dar, synthetische Methoden.

Die analytische Methode zur Erkennung der Konstitution eines Körpers besteht darin, ihn in Körper niederer Kohlenstoffreihen zu zerlegen, deren Konstitution bekannt ist, oder auch ihn in Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt aber bekannter Konstitution überzuführen. Naphtalin z. B. liefert bei der Oxydation Phtalsäure. Damit ist erwiesen, dass es ein Benzolderivat ist und dass in ihm zwei Kohlenstoffatome des Benzolringes mit Kohlenwasserstoffresten statt mit H verbunden sind, dass also im Naphtalin für 8 C die Atomanordnung



vorhanden ist.

Zu den analytischen Methoden gehört das Abspalten von Kohlensäure aus organischen Säuren beim Erhitzen derselben für sich oder mit Kalk oder Natriumhydroxyd. Die Essigsäure liefert mit Kalk destilliert Grubengas, die Benzoësäure liefert bei gleicher Behandlung Benzol: $C_2H_4O_2$ giebt $CH_4 + CO_2$, $C_7H_6O_2$ giebt $C_6H_6 + CO_2$.

Daraus folgt, dass Benzoësäure zum Benzol sich verhält wie Essigsäure zum Grubengas. Da nun Essigsäure dadurch entstanden gedacht werden kann, dass ein Atom Wasserstoff des Grubengases durch die Carboxylgruppe ersetzt worden ist, so kann auch Benzoësäure vom Benzol in der Weise hergeleitet werden, dass ein H desselben durch die Carboxylgruppe vertreten ist, also:

CH_4 Grubengas; $CH_3.CO_2H$ Essigsäure;
C_6H_6 Benzol; $C_6H_5.CO_2H$ Benzoësäure.

Auf diesem Wege hat man die Konstitution vieler aromatischer Säuren ermittelt, so die der Catechusäure, $C_7H_6O_4$, welche durch Destillation für sich oder besser mit Kalk Brenzcatechin liefert. Brenzcatechin hat die Konstitution $C_6H_4(OH)_2$, es muss also die Catechusäure die Konstitution $C_6H_3(OH)_2CO_2H$ haben. Gallussäure hat die Zusammensetzung $C_7H_6O_5$, aus ihr entsteht unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallol, $C_6H_6O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$, folglich hat Gallussäure die Konstitution $C_6H_2(OH)_3CO_2H$.

Diese Methode der Kohlensäureabspaltung giebt auch die Mittel an die Hand, neue Körper darzustellen. So sind alle Substanzen, deren Namen mit Pyro- oder Brenz- beginnen, schon dadurch als durch Kohlensäureabspaltung aus anderen Körpern entstanden charakterisiert, z. B. Pyroschleimsäure, Pyromellithsäure, Brenztraubensäure, Brenzcatechin etc.

Eine weitere analytische Methode besteht in der Oxydation, welche bei vielen Stoffen einen Rückschluss auf die Konstitution derselben gestattet. So erkennt man bei den Alkoholen durch die Oxydation, ob sie primär, sekundär oder tertiär sind. Die primären Alkohole verwandeln sich bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren derselben Kohlenstoffreihe, die sekundären in Ketone, und die tertiären zerfallen in Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt.

In gleicher Weise kann die Konstitution der Ketone durck Oxydation häufig ermittelt werden. Wie früher (S. 49) 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, $CH_3{-}CO{-}C_4H_9$, bei der Oxydation Essigsäure und Buttersäure: $CH_3.CO.C_4H_9 + 3O = CH_3.COOH + C_4H_8O_2$; dagegen liefert das mit demselben isomere Aethylpropylketon nur Propionsäure: $C_2H_5.CO.C_3H_7 + 3O = C_2H_5.COOH + C_3H_6O_2$.

Endlich werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche dem Benzol homolog sind, also Seitenketten besitzen, meist leicht oxydiert, und zwar wird stets die gesamte Seitenkette in Carboxyl verwandelt, d. h. es bleibt nur das mit dem Benzolkern in direkter Bindung befindliche Kohlenstoffatom an dem Kern und nimmt drei Hydroxyle auf, während die in indirekter Bindung im Molekül befindlichen Kohlenstoffatome abgespalten und ihrerseits zu Säuren der Fettreihe oxydiert werden (vergl. S. 190):

$$C_6H_5.CH_3 + 3O = C_6H_5.CO_2H + H_2O;$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_3 + 6O = C_6H_5.CO_2H + CO_2 + 2H_2O;$$
$$\underset{\text{Propylbenzol.}}{C_6H_5.CH_2.CH_2CH_3} + 5O = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H + H_2O.$$

Es liefern demnach alle Homologen des Benzols, welche nur eine Seitenkette besitzen, Benzoësäure. Ebenso werden alle Homologen des Benzols, welche zwei Seitenketten besitzen, zu Dicarbonsäuren des Benzols, zu einer der drei Phtalsäuren oxydiert, z. B.:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 6O = C_6H_4(CO_2H)_2 + 2H_2O;$$
$$C_6H_4.CH_3.C_2H_5 + 9O = C_6H_4(CO_2H)_2 + CO_2 + 3H_2O;$$
$$C_6H_4(C_2H_5)_2 + 12O = C_6H_4(CO_2H)_2 + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Wir können daher aus den Oxydationsprodukten auf die Anzahl der Seitenketten und deren Natur einen sicheren Schluss ziehen.

Endlich gelingt es häufig auf dem entgegengesetzten Wege, dem der Reduktion, die Konstitution einer Substanz zu erschliessen. Durch Reduktion werden die Sulfosäuren von den ihnen isomeren primären Schwefligsäureestern unterschieden. Die ersteren liefern durch nascierenden Wasserstoff Mercaptane, die letzteren Alkohole (neben Schwefelwasserstoff):

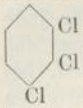
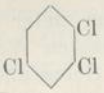
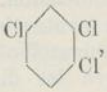
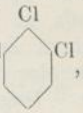
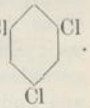
$$CH_3.SO_2OH + 6H = CH_3SH + 3H_2O;$$
$$CH_3.OSO_2H + 6H = CH_3OH + 2H_2O + H_2S.$$

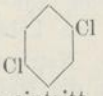
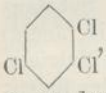
In gleicher Weise werden durch Reduktion die Nitroverbindungen von den ihnen isomeren Salpetrigsäureestern unterschieden. Die ersteren geben Amidoverbindungen, die letzteren Alkohole:

$$CH_3NO_2 + 6H = CH_3NH_2 + 2H_2O$$
$$CH_3.O.NO + 6H = CH_3OH + NH_3 + H_2O.$$

Für die Aufklärung der Isomerieverhältnisse der aromatischen Verbindungen ist die Ueberführung derselben in andere von gleichem Kohlenstoffgehalt von hoher Bedeutung geworden. So z. B. können die Phenole durch Phosphorchlorid in Chlorprodukte verwandelt werden, aus $C_6H_4(OH)_2$ entsteht $C_6H_4Cl_2$, jedes der drei Dihydroxylbenzole giebt ein anderes Dichlorbenzol; oder die Nitroverbindungen können in Amidoverbindungen, diese in Diazoverbindungen und letztere entweder in Hydroxyl- oder Chlor- oder Brom- oder Jodverbindungen übergeführt werden; aus $C_6H_4(NO_2)_2$ können $C_6H_4(NH_2)_2$, $C_6H_4(OH)_2$, $C_6H_4Cl_2$ etc. erzeugt werden. Hierbei geben Orthoverbindungen wiederum Orthoverbindungen etc. Man kann also auf diesem Wege ermitteln, welche Konstitution irgend ein Benzolderivat besitzt. Nur musste zunächst die

Grundlage geschaffen werden für die sichere Beurteilung, wann eine Substanz eine Orthoverbindung ist, wann eine Meta- und wann eine Paraverbindung. Das ist aber durch folgende Ueberlegung geschehen.

Wenn in Benzolderivate, welche für 2 H des Benzols zwei untereinander identische Atome oder Radikale besitzen, dasselbe Atom oder Radikal für ein drittes H eingeführt wird, so erhält man aus den drei isomeren Verbindungen verschieden viele Trisubstitute. Die Orthoverbindungen liefern zwei isomere Trisubstitute, 1.2.3 und 1.2.4; z. B. können aus o-Dichlorbenzol  die zwei Trichlorbenzole  und  sich bilden. Die Metaverbindungen liefern drei Trisubstitute, 1.3.4, 1.3.2 und 1.3.5, von denen die beiden ersteren identisch sind mit den beiden aus der Orthoverbindung erhältlichen Trisubstituten; aus m-Dichlorbenzol  können entstehen  ,  ,  .

Paraverbindungen endlich können stets nur ein einziges Trisubstitut geben, 1.2.4; p. $C_6H_4Cl_2$  giebt nur  , wo auch das dritte Chloratom eintritt, stets muss es zu dem einen in Orthostellung, zu dem zweiten in Metastellung sich befinden.

Folglich muss auch ein Trisubstitut $C_6H_3R_3$, welches aus allen drei Disubstituten $C_6H_4R_2$ zu erhalten ist, die drei substituierenden Radikale in der Stellung 1.2.4 besitzen; dagegen muss ein Trisubstitut, welches aus zwei Disubstituten erhalten werden kann, nicht aber aus dem dritten, die substituierenden Radikale in der Stellung 1.2.3 enthalten; endlich muss dasjenige Trisubstitut, welches nur aus einem der drei Disubstitute sich bildet, die substituierenden Radikale symmetrisch in der Stellung 1.3.5 besitzen.

Weitere allgemeine Methoden für die Erkennung der Konstitution eines Körpers auf analytischem Wege giebt es nicht, doch sind sehr viele Stoffe durch Verwandeln in einfachere oder in solche von bekannter Konstitution in ihrem inneren Bau aufgeklärt worden. Wir erinnern hier nur an Harnsäure, Kreatin, die Glycoside u. s. f.

Die synthetischen Methoden zur Erforschung der Molekularstruktur bestehen darin, aus einfacheren Verbindungen, deren Konstitution bekannt ist, schrittweise die komplizierten aufzubauen, so dass man die Reaktionen genau verfolgen und die Konstitution der aufgebauten Körper erkennen 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 wichtigsten 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 Prozess im engeren Sinne, weil hier der Sauerstoff die Bindung der beiden Reste veranlasst. Dagegen ist die Darstellung des Cyanmethyls aus Jodmethyl eine Synthese: $CH_3J + CNK = CH_3.CN + KJ$.

Methoden zur Erzeugung von kohlenstoffreichen Verbindungen aus kohlenstoffärmeren sind vorzüglich folgende:

1) Die Natriumverbindung einer organischen Substanz wird durch die Halogenverbindung (Chlorid, Bromid, Jodid) einer anderen in der Weise zersetzt, dass sich Natriumchlorid etc. bildet und die beiden Reste sich aneinander fügen:

$$CH_3Na + CH_3Br = CH_3.CH_3 + NaBr;$$
$$C_2H_5Na + CH_3Br = C_2H_5.CH_3 + NaBr.$$

Nach dieser Methode ist eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen dargestellt worden.

Wenn nämlich in einer Verbindung ein CH_2 zwischen zwei negativen Gruppen (zu denen CO und CN namentlich gehören) sich befindet, so kann der Wasserstoff des CH_2 leicht durch Na ersetzt werden, entweder indem man Natriummetall auf die Verbindung einwirken lässt, oder häufig auch, indem man eine Lösung von Natriumalkoholat zu der Ver-

bindung hinzufügt. So geben alle β-Ketonsäureester, z. B. Acetessigester, $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$, Benzoylessigester, $C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5$, etc., ferner Malonsäureester, $C_2H_5O.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$, Cyanessigester, $CN.CH_2.COOC_2H_5$, etc. leicht derartige Natriumverbindungen. In diesen lässt sich das Natrium bei Einwirkung irgend welcher Halogenverbindungen, z. B. durch Alkylchloride, Säurechloride, gechlorte Säureester u. s. f., durch kohlenstoffhaltige Radikale ersetzen. Da nun die β-Ketonsäureester leicht entweder in Ketone, Kohlensäure und Alkohol: z. B. $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$, oder in zwei Moleküle Säure und in Alkohol zersetzt werden können: z. B. $C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 2H_2O = C_6H_5COOH + CH_3COOH + C_2H_5OH$, so können aus der Natriumverbindung der synthetisch dargestellten substituierten β-Ketonsäureester die verschiedenartigsten Ketone und Säuren erhalten werden. So sind aus $CH_3.CO.CHR.COOC_2H_5$ mittels der „Säurespaltung" die verschiedensten Fettsäuren dargestellt werden, deren Konstitution aus der Darstellung hervorging.

Als Beispiel sei nur folgendes ausgeführt:

Durch Einwirkung von Propyljodid auf Natriumacetessigester erhält man Propylacetessigester, $CH_3.CO.\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}.CH_2.CH_2.CH_3$, durch Einwirkung von Isopropyljodid den mit ihm isomeren Isopropylacetessigester, $CH_3.CO.\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}.CH(CH_3)_2$; durch konzentrierte Kalilauge erleiden beide die Säurespaltung, und es entstehen aus dem ersteren neben Essigsäure Propylessigsäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, d. h. normale Valeriansäure, aus der Isopropylverbindung dagegen die Isopropylessigsäure, $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$, d. h. die Isovaleriansäure oder gewöhnliche Baldriansäure.

$$CH_3.CO.\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}.CH_2.CH_2.CH_3 + 2KOH$$
$$= CH_3.COOK + \underset{\underset{COOK}{|}}{CH_2}.CH_2.CH_2.CH_3 + C_2H_6O.$$

Beiläufig sei bemerkt, dass die freien β-Ketonsäureester ihrerseits mit den verschiedenartigsten Aminoverbindungen, mit Aminbasen, mit Hydrazinen, mit Amidinen, leicht reagieren und kohlenstoffreichere Verbindungen liefern. So

erhält man durch Einwirkung der Hydrazine auf die β-Ketonsäureester die Pyrazole, durch Einwirkung der Amidine die Oxypyrimidine.

2) Leitet man Kohlensäure durch die Natriumverbindung eines Kohlenwasserstoffs, so wird die Carbonsäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe gebildet:

$$CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na.$$

So entsteht beim Ueberleiten von Kohlensäure über die Natriumverbindung eines Phenols die entsprechende Oxysäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B.

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)CO_2Na + C_6H_5OH.$$

In vielen Fällen gelingt es schon, durch Erhitzen des Phenols mit saurem kohlensauren Kalium oder Ammonium das Salz der Säure der nächst höheren Reihe darzustellen, z. B.

$$\underset{\text{Resorcin}}{C_6H_4(OH)_2} + KHCO_3 = \underset{\text{Resorcylsaures Kal.}}{C_6H_3(OH)_2CO_2K} + H_2O.$$

Zuweilen genügt es, Kohlensäure durch das Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs bei Gegenwart von Natrium zu leiten:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

Dieser Reaktion analog ist die Entstehung eines Aldehyds der höheren Kohlenstoffreihe, wenn die alkalische Lösung eines Phenols mit Chloroform digeriert wird (das Chloroform wirkt dann als Ameisensäure *in statu nascente*):

$$C_6H_5ONa + CHCl_3 + 3NaHO = C_6H_4(ONa).CHO + 3NaCl + 2H_2O,$$

und die Entstehung des entsprechenden Alkohols, wenn man auf die alkalische Phenollösung Formaldehyd einwirken lässt:

$$C_6H_5ONa + CH_2O = C_6H_4(ONa).CH_2OH.$$

3) Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettkörper oder die Sulfosäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper geben, mit Cyankalium destilliert, die Cyanide der Kohlenwasserstoffe, wobei ebenfalls Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist. Aus diesen Cyaniden kann man durch Kochen mit Kaliumhydroxyd die Säure darstellen, indem das CN in COOH sich umsetzt:

$$CH_3J + KCN = CH_3.CN + KJ;$$
$$CH_3.CN + 2\,H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3.$$
$$C_2H_4Br_2 + 2KCN = C_2H_4(CN)_2 + 2KBr;$$
$$C_2H_4(CN)_2 + 4\,H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2\,NH_3.$$

4) Ferner wirken die Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffe auf Chlor- etc. Verbindungen analog den Natriumverbindungen ein:

$$COCl_2 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + CO(CH_3)_2,$$

oder

$$2\,COCl_2 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2\,COCl.CH_3,$$

ferner

a. $CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C\begin{cases} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{cases}$,

b. $CH_3.C\begin{cases} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{cases} + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C\begin{cases} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} + ZnCH_3Cl.$

c. $CH_3.C\begin{cases} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} + 2H_2O = CH_3.C(OH)\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} + Zn(OH)_2 + CH_4.$

Trimethylcarbinol.

5) Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vereinigen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Alkylchloriden unter Salzsäureentwicklung zu neuen Kohlenwasserstoffen, z. B.

$$C_6H_6 + CH_3Cl = HCl + C_6H_5.CH_3$$
$$C_6H_6 + 2\,CH_3Cl = 2\,HCl + C_6H_4.(CH_3)_2$$
$$C_6H_6 + 3\,CH_3Cl = 3\,HCl + C_6H_3(CH_3)_3 \text{ etc.}$$

In gleicher Weise vereinigen sie sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Abspaltung von Salzsäure mit Säurechloriden zu aromatischen Ketonen, z. B.

$$C_6H_6 + CH_3.COCl = HCl + C_6H_5.CO.CH_3.$$

6) Ferner vereinigen sich die aromatischen Verbindungen mit den Aldehyden bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure zu kohlenstoffreicheren Substanzen:

$$2\,C_6H_6 + CH_3.CHO = H_2O + CH_3.CH(C_6H_5)_2 \text{ etc.}$$

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:

$$2\,CH_3CO_2Na = (CH_3)_2CO + Na_2CO_3.$$
$$CH_3.CO_2Na + C_2H_5.CO_2Na = CH_3.CO.C_2H_5 + Na_2CO_3.$$

Als besondere Art synthetischer Reaktion wollen wir hier noch die sogenannte Kondensation erwähnen, welche darin besteht, dass zwei oder mehrere Moleküle einer oder

zweier verschiedener Substanzen sich durch Kohlenstoffbindung aneinander schieben, indem sie gleichzeitig Wasser abscheiden. Es sind namentlich die Aldehyde und Ketone, welche dieses eigentümliche Verhalten zeigen.

Aldehyd, C_2H_4O, mit schwach wasserentziehenden Substanzen, z. B. Salzsäure, behandelt, geht in Crotonaldehyd, C_4H_6O, über: $2\,C_2H_4O = C_4H_6O = CH_3.CH{=}CH.CHO + H_2O$.

Bittermandelöl (Benzaldehyd), $C_6H_5.CHO$, und Aldehyd geben in entsprechender Weise Zimtaldehyd, C_9H_8O:

$$C_7H_6O + C_2H_4O = C_9H_8O = C_6H_5.CH{=}CH.CHO + H_2O.$$

Hierhin gehört auch die Entstehung von Collidin, $C_8H_{11}N$, aus Aethylidenchlorid, $CH_3.CHCl_2$, und Ammoniak, nur dass hier die naszierende Salzsäure Ammoniak entziehend wirkt:

$$4\,CH_3.CHCl_2 + 4\,NH_3 = 4\,CH_3CHNH + 8\,HCl.$$
$$4\,CH_3.CH.NH = C_8H_{11}N + 3NH_3.$$

Aceton giebt mit Chlorwasserstoffsäure die Kondensationsprodukte Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, und Mesitylen, C_9H_{12}:

$$2\,C_3H_6O = C_6H_{10}O + H_2O;\ 3\,C_3H_6O = C_9H_{14}O + 2\,H_2O;$$
$$3\,C_3H_6O = C_9H_{12} + 3\,H_2O.$$

In gleicher Weise können zwei Moleküle Mesityloxyd durch Kondensation die Verbindung $C_{12}H_{18}O$, Xyliton, liefern: $2C_6H_{10}O = C_{12}H_{18}O + H_2O$.

Aber auch Aldehyde und Ketone können zusammen unter Wasserabspaltung sich kondensieren, z. B.

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

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 Toluidin, ferner der Phtaleïne durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole bei hoher Temperatur oder bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Bei dieser Kondensation findet stets zunächst eine Vereinigung zweier Moleküle in der Weise statt, dass der mit beiden Affinitäten am Kohlenstoff haftende Sauerstoff sich mit einer Affinität loslöst, an die frei gewordene Affinität des Sauerstoffs ein H von dem anderen Molekül, an die frei gewordene Affinität des Kohlenstoffs aber der Rest des anderen Moleküls tritt. Z. B.

$$CH_3.CHO + H.CH_2.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$$
$$(CH_3)_2CO + HCH_2.CO.CH_3 = (CH_3)_2C(OH).CH_2.CO.CH_3.$$

Man nennt diese Verkettung zweier Moleküle zu einem einzigen die Aldolkondensation. In zweiter Phase spaltet sich aus der so entstandenen neuen Verbindung Wasser ab:

$$CH_3.CH(OH)\ CH_2.CHO = CH_3.CH{=}CH.CHO + H_2O$$
$$(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO.CH_3 = (CH_3)_2C{=}CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

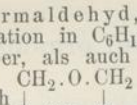
Zuweilen verketten sich aber auch mehr als zwei Moleküle in der hier beschriebenen Weise untereinander. So entstehen aus dem Formaldehyd mehrere Kohlenhydrate, z. B.

$6\,CH_2O = CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO$, Formose.

Keine eigentliche synthetische Reaktion, jedoch neben der Kondensation zu erwähnen, ist die sog. Polymerisation. Sie besteht darin, dass gewöhnlich drei Moleküle eines einfach konstituierten organischen Körpers zu einem Molekül zusammentreten. Wenn nämlich ein Körper an einem Kohlenstoff ein zwei- oder dreiwertiges Element mit mehr als einer Affinität gebunden enthält, so kann dieses mehrwertige Element sich bis zur einfachen Bindung loslösen, und da diese Loslösung in mehreren Molekülen zu gleicher Zeit geschieht, so können die so mit freien Affinitäten begabten Moleküle sich aneinander schieben und zu einem Moleküle vereinigen.

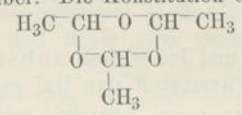
Es sind dies namentlich die Aldehyde und die Cyansäure, COHN, mit ihren Verbindungen, endlich die Cyanide, welche Polymerisationsprodukte liefern.

Formaldehyd, CH_2O, geht sowohl nach Art der Aldolkondensation in $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO$ über, als auch in Formylmetaldehyd, welches wahrscheinlich



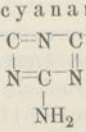
konstituiert ist.

Acetaldehyd geht in den trimolekularen Paraldehyd und in den Metaldehyd über. Die Konstitution des Paraldehyds ist

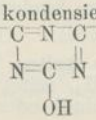


Das flüssige Chlorcyan, CNCl, geht in das feste Chlorcyan, $C_3N_3Cl_3$, über.

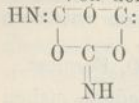
Das Cyanamid polymerisiert sich zu Dicyanamid, $NH{=}C\begin{cases}NH_2\\NH.CN\end{cases}$, und zu Melamin, $C_3H_6N_6 =$



In gleicher Weise kondensiert sich Cyansäure, CNOH, leicht zu Cyanursäure,



Von der der Cyanursäure isomeren Isocyanursäure,



, sind nur Ester bekannt.

Die Cyanide der Fettkörper gehen durch Natrium in die Dicyanide über, z. B.

$$CH_3.CN = C_2H_3N \text{ in } CH_3.C(NH).CH_2.CN = C_4H_6N_2,$$

dann in die Tricyanide oder Kyanverbindungen über, welche entweder Amidopyrimidine sind, z. B. CH_3CN geht über in $C_6H_9N_3$, Kyanmethin $= CH_3.C\begin{cases} N\text{—}C.CH_3 \\ \quad\quad CH \\ N\text{—}C.NH_2 \end{cases}$ oder Kyanidine z. B. $C_6H_5.CN$ geht über in $C_{21}H_{15}N_3$ Kyanphenin $= C_6H_5.C\begin{cases} N\text{—}C.C_6H_5 \\ \quad\quad N \\ N\text{—}C.C_6H_5 \end{cases}$

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, indem an die Stelle von Wasserstoff das Halogen tritt:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr.$$

Hierbei gilt als Regel, dass bei den dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffen Chlor und Brom Benzolkernwasserstoffatome ersetzen, wenn man die Halogene in der Kälte und im Dunkeln einwirken lässt, dagegen den Wasserstoff der Seitenketten ersetzen, wenn die Einwirkung in der Hitze, am besten auf den Dampf der kochenden Substanz, und im direkten Sonnenlicht erfolgt.

Leitet man z. B. Chlor in kaltes Toluol im Dunkeln, so entsteht Chlortoluol, $C_6H_4Cl.CH_3$, leitet man dagegen Chlor in den Dampf von kochendem Toluol oder in Toluol im direkten

Sonnenlicht, so entsteht Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$. Oder setzt man Brom zu kaltem Xylol im Dunkeln, so erhält man Bromxylol, $C_6H_3Br.(CH_3)_2$; bei weiterem Zusatz Dibromxylol, $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$; setzt man dagegen Brom zu Xylol im Sonnenlicht so erhält man je nach der Menge verwendeten Broms entweder Xylylbromid, $C_6H_4.CH_3.CH_2Br$, oder Xylylenbromid, $C_6H_4.(CH_2Br)_2$. Hierbei macht es keinen Unterschied, welches der drei Xylole man bromiert.

Bei der Einwirkung des Jods ist es erforderlich, die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort zu zerstören, weil diese rückwärts substituierend, d. h. Wasserstoff wieder einführend, also dem Jod entgegen wirkt. Es ist daher nötig, wenn man Jod durch direkte Substitution in Verbindungen einführen will, demselben Salpetersäure, oder wo diese die Reaktion beeinträchtigt, Jodsäure oder Quecksilberoxyd hinzuzufügen, wodurch die sich bildende Jodwasserstoffsäure sogleich in Jod zurückverwandelt wird: $HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$.

In ungesättigten Verbindungen, d. h. solchen, bei denen wenigstens zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung aneinander haften, lösen die Halogene zuerst die doppelte Bindung, ehe sie substituierend wirken, sie addieren sich also zuerst zum Molekül hinzu:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2, \text{ d. h.:}$$
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl.CH_2Cl$$
$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6 \text{ (s. S. 189).}$$

Auch hier entstehen zuweilen verschiedene (stereoisomere) Verbindungen, je nachdem man das Halogen im Dunkeln oder im Sonnenlicht zu der ungesättigten Verbindung hinzufügt; z. B. bilden sich aus Tiglinsäure, $C_5H_8O_2 = CH_3.CH{:}C(CH_3).CO_2H$, und Brom zwei verschiedene Dibromide, $C_5H_8Br_2O_2$.

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: $H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O$.

2) Chlor- und Bromwasserstoffsäure ersetzen das alkoholische Hydroxyl durch Chlor oder Brom:

$$C_2H_5(OH) + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$$
$$CH_2.CH(OH).COOH = HBr = CH_3.CHBr.COOH + H_2O$$
$$\text{oder } (C_2H_5)_2O + 2\,HCl = (C_2H_5Cl)_2 + H_2O.$$

In ungesättigten Verbindungen lösen sie zuweilen die doppelte Bindung: $CH_2{=}CH_2 + HCl = CH_3.CH_2Cl$.

Jodwasserstoffsäure wirkt ebenso, nur in höherer Temperatur wirkt sie rückwärts substituierend, d. h. sie führt einer substituierten Verbindung den Wasserstoff wieder zu:

$$CH_2J.COOH + HJ = CH_3.COOH + J_2.$$

Namentlich in sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche alkoholische Hydroxyle enthalten, wirkt sie nach letzterer Richtung, sie reduziert, und bei genügend hoher Temperatur erzeugt sie entweder den gesättigten Kohlenwasserstoff, oder sie zersprengt das Molekül in lauter Grubengasmoleküle:

$$CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH) + 5\,HJ$$
$$= CH_3^-CHJ^-CH_3 + 3\,H_2O + 2\,J_2;$$
$$C_4H_{10}O_4 + 7\,HJ = C_4H_9J + 4\,H_2O + 3\,J_2$$
$$C_5H_{12}O + 10\,HJ = 5\,CH_4 + H_2O + 5\,J_2.$$

Das bei dieser Reaktion entstehende freie Jod wirkt jedoch wieder schwach oxydierend, man muss deshalb das frei werdende Jod sofort zerstören. Dies geschieht durch Zusatz von Phosphor. Es verbindet sich alsdann das Jod mit dem Phosphor zu Phosphorjodid, welches seinerseits durch Wasser, das bei diesen Reaktionen stets hinzugesetzt wird und auch in der Reaktion sich bildet, zu Jodwasserstoffsäure, welche nun von neuem wirken kann, und zu phosphoriger Säure zersetzt wird.

3) Schwefelsäure wirkt auf die Alkohole der Fettkörper, indem sie ein Hydroxyl gegen HSO_4 austauscht und Ester bildet, auf die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper (und deren Derivate), indem sie H durch SO_3H ersetzt und Sulfosäuren erzeugt:

$$C_2H_5(OH) + HHSO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O$$
$$C_6H_5H + HSO_3(OH) = C_6H_5.SO_3H + H_2O.$$

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:

$$2\,C_2H_5OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2SO_4 + 2\,H_2O.$$
$$2\,C_6H_5H + SO_2(OH)_2 = C_6H_5.SO_2C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

In Gegenwart von Aldehyden wirkt sie auf aromatische Kohlenwasserstoffe so ein, dass sie aus dem Sauerstoff des Aldehyds und Wasserstoff der aromatischen Verbindung Wasser entstehen lässt:

$$CH_2O + 2\,C_6H_6 = H_2O + C_6H_5.CH_2.C_6H_5.$$

In eigentümlicher Weise wirkt sie auf aromatische Hydroxylaminverbindungen, sie erzeugt aus diesen die isomeren Paraamidophenole, z. B. aus $C_6H_5.NHOH$ entsteht $p.C_6H_4(OH)NH_2$.

4) Salpetersäure bildet mit den Alkoholen der Fettkörper Ester:

$$C_2H_5OH + NO_2(OH) = C_2H_5ONO_2 + H_2O.$$
$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,NO_2(OH) = C_3H_5(ONO_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Bei den aromatischen Körpern bildet sie Nitroprodukte:

$$C_6H_5H + NO_2(OH) = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

Sie wirkt also in derselben Weise wie die Schwefelsäure, nur tritt der Unterschied hier deutlicher hervor.

5) Kalium- und Natriumhydroxyd zersetzen in wässeriger oder alkoholischer Lösung alle Ester (Verseifung):

$$C_2H_5O.C_2H_3O + KHO = C_2H_5OH + C_2H_3KO_2,$$

sie verwandeln Chloride, Bromide, Jodide der Fettkörper und derjenigen aromatischen Verbindungen, welche das Halogen in der Seitenkette haben, in Hydroxylderivate:

$$C_2H_5Cl + KHO = C_2H_5OH + KCl.$$
$$C_6H_5.CH_2Cl + KHO = C_6H_5.CH_2OH + KCl.$$

Dagegen werden die aromatischen Verbindungen, in welchen das Halogen im Benzolkern sich befindet, durch Erhitzen mit Alkalien im allgemeinen nicht verändert; nur wenn in der Verbindung neben dem Halogen in Orthostellung eine Nitrogruppe vorhanden ist, dann wird das Halogen mit Leichtigkeit auch aus dem Kern entfernt und durch Hydroxyl ersetzt: z. B.

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + KOH = C_6H_3OH(NO_2)_2 + KCl.$$

1. 2. 6-Dinitrochlorbenzol.

Mit organischen Körpern zusammengeschmolzen, wirken sie oxydierend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituieren und letzteren frei machen:

$$C_2H_5OH + KHO = C_2H_3KO_2 + 2\,H_2.$$

Das Kalium- und das Natriumhydroxyd 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: $2\,C_6H_5CHO + KHO = C_6H_5.CO_2K + C_6H_5CH_2OH$; dadurch bewirken sie häufig den Zerfall eines komplizierten Moleküls in mehrere einfachere Säuremoleküle, z. B.

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,NaHO = 3\,C_2Na_2O_4 + 18\,H.$$

Bei den ungesättigten Säuren wird durch KHO und NaHO ein Sprengen des Moleküls bewirkt, z. B.

$$CH_3.CH{=}CH.COOK + KHO + H_2O = CH_3.COOK + CH_3.COOK + H_2.$$

6) Phosphortrichlorid, PCl_3, und Phosphortribromid, PBr_3, ebenso Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, und -bromid, $POBr_3$, wirken, indem sie Hydroxyl gegen Cl und Br austauschen:

$$3\,C_2H_5OH + PCl_3 = 3\,C_2H_5Cl + PH_3O_3$$
$$3\,C_2H_5(OH) + POBr_3 = 3\,C_2H_5Br + PH_3O_4.$$

Phosphorpentachlorid, PCl_5, und -bromid, PBr_5, können Sauerstoff selbst durch Cl_2, Br_2 ersetzen, ausserdem wirken sie noch durch freies Chlor substituierend:

$$C_2H_4O + PCl_5 = C_2H_4Cl_2 + POCl_3.$$

Phosphorpentasulfid ersetzt Sauerstoff in Hydroxylen durch Schwefel:

$$5\,C_2H_5OH + P_2S_5 = 5\,C_2H_5SH = P_2O_5$$
$$5\,CH_3.COOH + P_2S_5 = 5\,CH_3.COSH + P_2O_5.$$

Register.