

SPECIELLER THEIL.

1. Classe: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$

U e b e r s i c h t :

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
CH_4	Methan . .	-186°	-164°	$C_{16}H_{34}$	Hexadecan	+ 18°	288°
C_2H_6	Aethan . .		- 93°	$C_{17}H_{36}$	Heptadecan	+ 23°	303°
C_3H_8	Propan . .		- 45°	$C_{18}H_{38}$	Octadecan .	+ 28°	317°
C_4H_{10}	Butane:			$C_{19}H_{40}$	Nonadecan	+ 32°	330°
	1. Normalb.		+ 1°	$C_{20}H_{42}$	Eicosan . .	+ 37°	{205°†}
	2. Isobutan		- 17°	$C_{21}H_{44}$	Heneicosan	+ 40°	{215°}
C_5H_{12}	Pentane:			$C_{22}H_{46}$	Docosan . .	+ 44°	{225°}
	1. Normalp.		+ 38°	$C_{23}H_{48}$	Tricosan . .	+ 48°	{234°}
	2. Isopentan		+ 30°	$C_{24}H_{50}$	Tetracosan	51°	{243°}
C_6H_{14}	3. Tertiärp.	- 20°	+ 9°				
	Hexane . .		69°*)	$C_{27}H_{56}$	Heptacosan	60°	{270°}
C_7H_{16}	Heptane . .		98°				
C_8H_{18}	Octane . . .		124°	$C_{31}H_{64}$	Hentria-		
C_9H_{20}	Nonane . . .	- 51°	150°		contan . .	68°	{302°}
$C_{10}H_{22}$	Decane . . .	- 32°	173°	$C_{32}H_{66}$	Dicetyl . .	70°	{310°}
$C_{11}H_{24}$	Undecan . .	- 26°	195°				
$C_{12}H_{26}$	Dodecan . .	- 12°	214°	$C_{35}H_{72}$	Pentatria-		
$C_{13}H_{28}$	Tridecan . .	- 6°	234°		contan . .	75°	{331°}
$C_{14}H_{30}$	Tetradecan.	+ 5°	253°				
$C_{15}H_{32}$	Pentadecan.	+ 10°	271°	$C_{60}H_{122}$	Hexacontan	101°	-

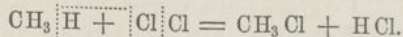
*) Alle beigefügten Zahlenangaben von Hexan an beziehen sich auf die normalen (s. u.) Kohlenwasserstoffe.

†) { bedeutet Siedepunkt unter 15 mm Druck.

Die Anfangsglieder der Reihe bis etwa zu jenen mit vier Kohlenstoffatomen sind Gase, die sich mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl stets leichter condensiren lassen. Die folgenden Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; ihr Siedepunkt steigt mit wachsender Kohlenstoffatomzahl. Die höheren Homologen sind von etwa $C_{16}H_{34}$ (Sm.-P. + 18°) an bei gewöhnlicher Temperatur fest; sie sieden schliesslich nur noch im luftverdünnten Raume unzersetzt und bei sehr hoher Temperatur, während sich der Schmelzpunkt langsam bis auf schliesslich etwa 100° erhöht. In Wasser sind die Methanhomologen fast oder ganz unlöslich; in Alkohol sind die gasförmigen ein wenig, die flüssigen leicht, die festen allmähig immer schwerer löslich. Ihre specifischen Gewichte beim Schmelzpunkte steigen bei wachsender Kohlenstoffatomzahl von 0,4 an aufwärts und nähern sich einem Grenzwerte von etwa 0,78. Derselbe ist von $C_{11}H_{24}$ an schon fast erreicht, so dass für die höheren Glieder das Gesetz gilt: Die Molecularvolumina sind proportional den Moleculargewichten (*Kraft*).

Sie sind in keiner Weise fähig, Wasserstoff oder Halogen zu binden (s. S. 28); Brom oder Schwefelsäure absorbiren sie nicht. Man bezeichnet sie daher als gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe. Auch rauchende Salpetersäure wirkt nur wenig oder gar nicht auf sie ein; z. B. wird Methan selbst bei 150° von einem Gemisch rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Gegen Chromsäure oder Kaliumpermanganat sind sie in der Kälte gleichfalls sehr indifferent; eine eventuell eintretende Oxydation führt meist direct zu Kohlensäure. Den ursprünglich nur auf die festen Kohlenwasserstoffe (aus Braunkohlen etc.) bezüglichen Namen Paraffine (von *parum affinis*) hat man daher auf die ganze homologe Reihe ausgedehnt.

Durch Halogene (Chlor, Brom) tritt Substitution ein; der ersetzte Wasserstoff verbindet sich dabei mit einer dem eingetretenen Halogen gleichen Menge desselben zu Halogenwasserstoff (siehe Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe):



Der Procentgehalt dieser Kohlenwasserstoffe nähert sich mit wachsendem Kohlenstoff einer bestimmten Grenze, und zwar

derjenige
Zusamm

Proc.	C
C	75
H	25

Es
höhere E
zu unter
Kohlenst
maassge

Iso
mal nur
jedoch z
handen,
stiren ir
aus, das
in versc
zweigung
Kette¹⁾,
Kette,
C

Ers
man n
Kohlen
Die
werden
Nur
gleichart
Vo
kommen
in gasf
rein, als

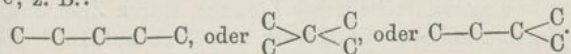
¹⁾ N
einander

derjenigen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , $= CH_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Proc.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_6H_{14}	$C_{16}H_{34}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{35}H_{72}$	Grenzwert C_nH_{2n}
C	75,00	80,00	81,82	83,72	84,60	85,16	85,21	85,36	85,71
H	25,00	20,00	18,18	16,28	15,40	14,84	14,79	14,64	14,29

Es ist daher nicht möglich, zwei einander nahestehende höhere Homologe (z. B. C_{22} und C_{24}) durch die Elementaranalyse zu unterscheiden; die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Kohlenstoffatomzahl und die Schmelzpunkte sind hier allein noch maassgebend.

Isomeren. Für die Formeln CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ist jedesmal nur ein Repräsentant bekannt; für die Formel C_4H_{10} sind jedoch zwei, für C_5H_{12} drei, für C_6H_{14} bereits fünf Isomere vorhanden, und auch die meisten höheren Kohlenwasserstoffe existieren in verschiedenen isomeren Formen. Man schliesst hieraus, dass die Kohlenstoffatome in diesen verschiedenen Isomeren in verschiedener Weise gebunden sind, in den einen ohne Verzweigung in einer Reihe an einander, wie die Glieder einer Kette¹⁾, in den anderen unter Bildung einer verzweigten Kette, z. B.:



Erstere Kohlenwasserstoffe, mit unverzweigter Kette, nennt man normale Kohlenwasserstoffe, die letzteren Iso-Kohlenwasserstoffe (Weiteres s. S. 48).

Die Principien der Ermittlung solcher Constitutionsformeln werden bei Butan und Pentan dargelegt werden.

Nur solche Homologe sind vergleichbar, deren Constitution eine gleichartige ist, so speciell die normalen Kohlenwasserstoffe.

Vorkommen. Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe kommen in der Natur häufig vor. So findet sich das Methan in gasförmigen Exhalationen als Naturgas, insbesondere, fast rein, als gasförmiger Begleiter des Petroleums, ferner als Gruben-

¹⁾ Natürlich nicht in dem Sinne, dass sie räumlich geradlinig an einander gereiht wären (s. S. 17).

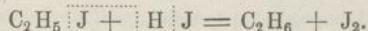
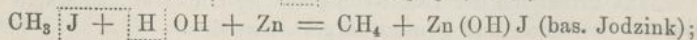
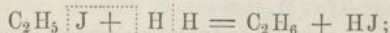
gas und als Sumpfgas. Die nächst höheren Homologen sind in dem Petroleum aufgelöst enthalten, welches auch eine reichliche Menge der höheren Kohlenwasserstoffe enthält; feste Kohlenwasserstoffe kommen auch als Ozokerit (Erdwachs) vor. Durch fractionirte Destillation hat man aus dem Petroleum eine grosse Anzahl von hierhin gehörigen Verbindungen abgeschieden. Heptan und Hexadecan finden sich auch im Pflanzenreiche.

Bildungsweisen. A. Bei der Destillation von Braunkohlen, von Boghead-, Cannelkohle, von Holz, bituminösen Schiefnern, auch von Steinkohlen (aber in weit geringerer Menge) entstehen sowohl gasförmige, als auch flüssige und feste Glieder dieser Reihe. — Desgleichen erhält man Paraffine beim Auflösen von Kohlenstoffeisen in Säuren, und beim Erhitzen von Holz, Steinkohle, Holzkohle (nicht Graphit) mit Jodwasserstoff.

Ein Paraffingemisch, welches dem Petroleum in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich ist, entsteht durch Zersetzung von Fetten (Fischthran) durch Hitze unter Druck (C. Engler, B. 21, 1816; 26, 1449).

B. Aus Substanzen mit gleichem Kohlenstoffatomgehalt:

1. Aus den Halogenalkylen¹⁾ $C_nH_{2n+1}X$, überhaupt aus Substitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff (Rückwärtssubstitution). Solche ist zu bewirken durch Natriumamalgam (oder Natrium in absolut-alkoholischer Lösung), durch Zink und Salzsäure; durch Erhitzen mit Wasser und Zink auf 160^0 (Frankland); ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (welche energisch reducirend wirkt; besonders bei Zusatz rothen Phosphors); u. s. f.:



Auch Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter Druck wirkt analog.

2. Aus den einwerthigen Alkoholen, $C_nH_{2n+1} \cdot OH$: a) indem man dieselben zunächst (z. B. durch Halogenwasserstoff) in die entsprechenden Halogenalkylverbindungen überführt, die dann nach 1. in Paraffine verwandelt werden.

¹⁾ Vgl. S. 66 ff.

Die hö
alkylverbin
hitzen des

b) In

$C_2H_5 OH -$

Auch
stehen du

3. Au

Säuren du
amorphem
man diesel

den Chlorv

4. D

liefert das

Zi

5.

stoffen (s.

(Aethan a

Vermittel

misches a

(s. o. 2^b),

Austausch

$C_2H_4 +$

$C_2H_4 +$

durch K

$CH_3 \cdot CO.$

Die

Säuren zu

D.

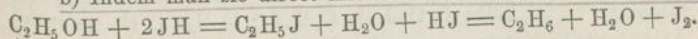
1.

alkyl) in

hitzen m

Die höheren normalen Paraffine hat *Krafft* aus diesen Halogenalkylverbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Erhitzen des gebildeten C_nH_{2n} mit HJ (nach 5) gewonnen (B. 16, 1714).

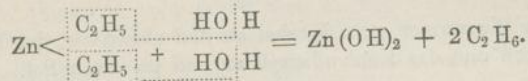
b) Indem man sie direct mit Jodwasserstoff erhitzt:



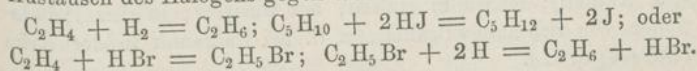
Auch aus mehrwerthigen Alkoholen, z. B. *Glycerin*, entstehen durch hohes Erhitzen mit Jodwasserstoff Paraffine.

3. Aus sauerstoffreicheren Verbindungen: *Aldehyden*, *Ketonen*, *Säuren* durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf hohe Temperatur (z. B. 280°). Oft wandelt man dieselben vorher durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chlorverbindungen um.

4. Durch Zersetzung der *Zinkalkyle* mit Wasser. So z. B. liefert das Zinkäthyl Aethan (*Frankland*):

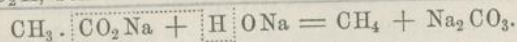


5. Aus *wasserstoffärmeren* (ungesättigten) *Kohlenwasserstoffen* (s. diese) durch Addition von nascirendem Wasserstoff (Aethan aus Aethylen oder Acetylen und Wasserstoff, auch durch Vermittelung von Platinschwarz oder durch Erhitzen des Gasgemisches auf 400 bis 500°). Auch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. o. 2^b), oder Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff und Austausch des Halogens gegen Wasserstoff nach 1. führt zum Ziel:



C. Aus Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt

durch Kohlensäureabspaltung. So entsteht aus Essigsäure, $CH_3 \cdot CO_2H$, beim Erhitzen mit Natronkalk Methan:

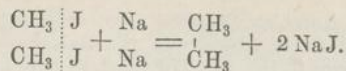


Die Kohlensäureabspaltung erfolgt bei den höhermolecularen Säuren zweckmässig durch Erhitzen mit Natriumalkoholat.

D. Durch Vereinigung zweier Radicale von geringerem Kohlenstoffgehalt:

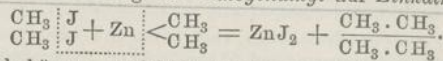
1. Durch Einwirkung von Natrium auf *Jodalkyl* (Halogenalkyl) in ätherischer Lösung (*Wurtz*; s. S. 17), oder durch Erhitzen mit Zink in geschlossener Röhre (*Frankland*):

I. Kohlenwasserstoffe.



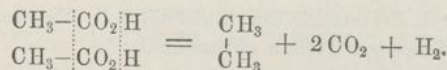
Hiernach lassen sich auch zwei verschiedene Alkyle vereinigen; z. B. giebt $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_4\text{H}_9\text{J} : \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9 = \text{C}_6\text{H}_{14}$, Aethylbutyl (Wurtz, „gemischte Radicale“).

2. Durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Zinkalkyl:



Auch hiernach können ungleiche Alkyle vereinigt werden.

3. Durch *Electrolyse* von Essigsäure entsteht Aethan (Kolbe 1848):



Der Wasserstoff geht hierbei an den negativen, der Kohlenwasserstoff und das Kohlendioxyd an den positiven Pol.

Methan, CH_4 (Volta 1778). Vorkommen. Als Exhalation an der Erdoberfläche: zumal in der Umgebung des Kaspischen Meeres bei Baku (die „heiligen Feuer“ von Baku), auf der Halbinsel Apscheron (beim Tatarendorfe Balachana zum Heizen benutzt); in Nordamerika (z. B. befinden sich bei Pittsburg grosse Quellen fast chemisch reinen Methans, wie die Burnsquelle, s. a. Aethan); ferner in Italien; bei Glasgow; in den Exhalationen von Schlammvulcanen, z. B. bei Bulganak in der Krim (Bunsen) u. s. f.

Als Grubengas: in den Bergwerken, wo es die schlagenden Wetter verursacht.

Als Sumpfgas: bei der Fäulniss organischer Substanzen unter Wasser (neben CO_2 und N); speciell z. B. bei der Gährung der Cellulose durch Flussschlamm, welche Gährung durch Schizomyceten (Spaltpilze) verursacht wird.

Methan findet sich ferner z. B. in Hohlräumen von Steinsalzkrystallen (Knistersalz von Wieliczka) und in den Darmgasen des Menschen (bei Hülsenfruchtnahrung bis zu 57 Proc. CH_4).

Das durch trockene Destillation von Steinkohlen gewonnene Leuchtgas enthält ungefähr 40 Proc. Methan.

Bildungsweisen. 1. Indirect entsteht Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff synthetisch durch Vereinigung der-

selben
wandl
in Me

(Berth

2

Electri

3

stoffda

oder b

4

Natriu

Bildu

C_2H_4

Gähru

!

Wass

durch

Gegen

Tribe

stoff,

cond

ersta

0,05;

leuch

Kohl

glüh

ferne

Benz

gena

z. B

und

dahc

—

gesc

weit

selben im electrischen Flammenbogen zu Acetylen (s. d.), Umwandlung desselben in Aethan und des letzteren durch Glühhitze in Methan: $C_2H_2 + 4H = C_2H_6$; $C_2H_6 = CH_4 + C + H_2$ (Berthelot).

2. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter dem Einfluss der Electricität ($CO + 6H = CH_4 + H_2O$).

3. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer ($CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$), oder beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid.

4. *Darstellung aus Essigsäure (Bunsen)*: Man erhitzt Natriumacetat mit Baryt, minder gut mit Natronkalk (vergl. Bildungsweise C., S. 45). Nebenher entsteht etwas Aethylen, C_2H_4 , und freier Wasserstoff (bis 8 Proc.). Auch durch einen Gährungsprocess kann Essigsäure Methan liefern (B. 21, Ref. 62).

5. Chemisch rein erhält man Methan aus Zinkmethyl und Wasser; ferner (nach Bildungsweise B. 1.) aus Jodmethyl, CH_3J , durch Reduction, z. B. mit Zink in alkoholischer Lösung bei Gegenwart präcipitirten Kupfers („Kupferzinkpaar“, Gladstone-Tribe¹); auch aus Chloroform, $CHCl_3$, oder Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , durch Rückwärtssubstitution.

Eigenschaften. Gas, specif. Gew. 0,559 ($= \frac{16}{28,87}$, S. 10),

condensirbar bei -82° unter 55 Atmosphären. Siedet bei -164° , erstarrt bei -186° . Absorptionscoefficient in kaltem Wasser etwa 0,05; in kaltem Alkohol 0,5. Brennt mit blasser, nur schwach leuchtender Flamme. Wird durch den electrischen Funken in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Beim Durchleiten durch glühende Röhren zerfällt es zum grossen Theil in seine Elemente; ferner entstehen C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , und in geringen Mengen Benzol, C_6H_6 , Naphtalin, $C_{10}H_8$, und andere Producte. Die erstgenannten Kohlenwasserstoffe verhalten sich ganz ähnlich.

Aethan, C_2H_6 . *Vorkommen:* im Rohpetroleum. Bildet z. B. den Delamater-Gasbrunnen bei Pittsburg (Nordamerika) und wird dort technisch verwendet.

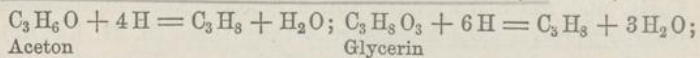
Darstellung. Durch Electrolyse der Essigsäure (Kolbe 1848); daher früher „Methyl“ genannt; ferner aus Aethyljodid, Alkohol

¹) Letzteres ist ein mit auf nassem Wege (aus Kupfersulfat) niedergeschlagenem Kupfer/bedecktes Zink besonderer Zubereitung, welches weit energischer als Zink allein wirkt (B. 17, Ref. 520).

und Zinkstaub, oder aus Zinkäthyl (*Frankland*), hiernach früher „Aethylwasserstoff“ genannt. Die früher von *Frankland* und *Kolbe* angenommene Verschiedenheit von Methyl und Aethylwasserstoff wurde 1863 von *Schorlemmer* durch Ueberführung mittelst Chlor in Chloräthyl, C_2H_5Cl , widerlegt, welches aus beiden in ganz gleicher Weise entsteht.

Eigenschaften. Gas, condensirbar bei 4° unter 46 Atmosphären Druck; löst sich in Wasser und Alkohol etwas mehr als Methan. Brennt mit wenig leuchtender Flamme.

• **Propan**, C_3H_8 , *Vorkommen:* im Rohpetroleum. *Darstellung:* aus Aceton oder Glycerin durch Jodwasserstoff (*Berthelot*):

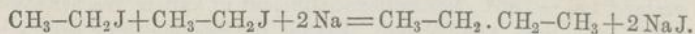


oder aus Isopropyljodid, C_3H_7J , mittelst Zink und Salzsäure.

Eigenschaften: Gas, S.-P. — 38° . Aehnlich Aethan.

Butane, C_4H_{10} . Es existiren zwei isomere Butane; das normale Butan hat das specif. Gewicht 0,60 (0°) und wird bei $+1^{\circ}$, das Isobutan bei -17° flüssig.

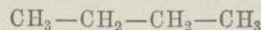
Das normale Butan, welches auch im Petroleum enthalten ist, ist aus Aethyljodid, C_2H_5J , durch Natriumamalgam oder Zink (*Frankland* 1849) darstellbar:



Das Isobutan entsteht aus Isobutyljodid, C_4H_9J (*Wurtz*), nach Bildungsweise B. 1., ferner aus tertiärem Butyljodid (s. d.) durch Einwirkung von Zink und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (*Butlerow*).

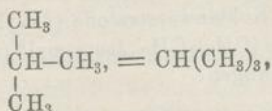
Isomerie, Nomenclatur, Constitution.

Die eben besprochene Bildungsweise des normalen Butans aus Aethyljodid und Natrium etc. zeigt, dass es aus zwei an einander gebundenen Aethylgruppen $(CH_3-CH_2)-$ besteht („Diäthyl“) und daher die Constitution



besitzt, dass also seine Kohlenstoffatome wie die Glieder einer Kette, in unverzweigter Reihe, an einander gebunden sind.

Seine Isomerie mit dem Isobutan erklärt sich alsdann durch die Annahme, dass im Isobutan die Kohlenstoffatome nicht in einer unverzweigten Reihe, sondern „verzweigt“ an einander gebunden sind, nach der Formel:



welcher der Name Trimethylmethan (s. u.) entspricht. Der Beweis hierfür beruht z. B. auf dem Nachweis der Constitution des tertiären Butyljodides, $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ (s. d. sowie S. 51).

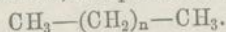
Diese zwei Butane sind die einzigen nach der Theorie möglichen Kohlenwasserstoffe C_4H_{10} .

Die Kohlenwasserstoffe mit in unverzweigter Reihe fortlaufender Kohlenstoffatomkette nennt man normale (S. 43). Sie werden im Folgenden oft abgekürzt als „N.“-Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

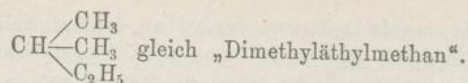
Alle auf die Butane folgenden Kohlenwasserstoffe können der Theorie nach in verschiedenen isomeren Modificationen existiren. So verlangt die Theorie die Möglichkeit der Existenz dreier Pentane, während thatsächlich drei bekannt sind. Von Kohlenwasserstoffen mit sechs Kohlenstoffatomen sind fünf Isomere möglich und fünf bekannt. Von den neun möglichen Heptanen, C_7H_{16} , sind bereits fünf als existirend nachgewiesen etc.

Die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren steigt bei wachsendem Kohlenstoffatomgehalt sehr schnell, so dass nach Cayley 802 isomere Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ möglich sind.

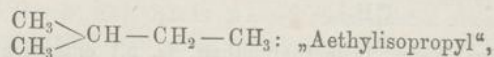
Unter diesen Isomeren kann stets nur eines normal sein, so dass darin die beiden endständigen Kohlenstoffatome mit je drei Wasserstoffatomen, alle mittelständigen mit je zwei Wasserstoffatomen verbunden sind, entsprechend der Formel:



Eine bequeme Nomenclatur der complicirteren Paraffine ergibt sich durch Zurückführung derselben auf Methan, wobei man dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem die Verzweigung der Kette eingetreten ist, als ursprünglich von CH_4 herührend betrachtet, und in letzterem die Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt denkt, z. B.:



Auch bezieht man sich häufig auf die Namen von bekannteren Resten niedrigerer Kohlenwasserstoffe (Alkyle). So nennt man z. B. die Atomgruppe $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - „Isopropyl“ (s. Isopropylalkohol); folglich die Verbindungen:



Als „o. N.“ (S. 27) wird bei normalen Kohlenwasserstoffen der bisherige beibehalten. Bei Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette ist die längste normale Kette Namen gebend, die Abzweigungen werden als Substituenten betrachtet und der Ort der Substitution, wenn nöthig, durch fortlaufende Numerirung der Atome der Kohlenstoffkette angezeigt. (Hierbei erhält Nummer 1 das Kohlenstoffatom, welches der Verzweigung bzw. der kürzeren Abzweigung am nächsten ist. Die Ziffer steht hinter dem Namen des Substituenten.) Trimethylmethan heisst demnach: Methylpropan; Dimethyläthylmethan: Methylbutan; Triäthylmethan: Aethyl-3-pentan.

Schoriemmer unterscheidet folgende vier Classen:

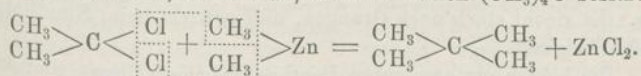
1. Normale Paraffine.
2. Isoparaffine, bei denen man eine einmalige Verzweigung im Molecül annimmt.
3. Mesoparaffine, mit mehreren solchen Verzweigungen.
4. Neoparaffine, in welchen ein Kohlenstoffatom vier andere gebunden enthält.

Die Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe liegen stets höher als die der Isomeren, und zwar wird der Siedepunkt bei zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffatomkette, d. h. bei Anhäufung von Methylgruppen im Molecül, stets niedriger.

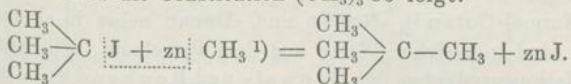
Die *Constitution* der höheren Paraffine ist meist erst mit Sicherheit zu erschliessen aus ihrem synthetischen Aufbau (Normal-Butan, -Hexan), oder aus ihrem chemischen Zusammenhange mit sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, deren Constitution bekannt ist, zumal mit den Ketonen und Säuren (siehe Ketone).

Wird z. B. aus dem Aceton, für welches die Constitution $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ bewiesen werden wird, durch Phosphorpentachlorid der Körper $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3$ (Acetonchlorid) dargestellt,

und dieser mit Zinkmethyl behandelt, so wird der entstehende Kohlenwasserstoff, ein Pentan, die Constitution $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ besitzen:



Derselbe Kohlenwasserstoff, Tetramethylmethan, entsteht nun auch aus Tertiärbutyljodid (S. 74) und Zinkmethyl (*Lowow*), woraus für ersteres die Constitution $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$ folgt:



Dieselbe Constitutionsformel für tertiäres Butyljodid ergibt sich auch beispielsweise aus derjenigen des tertiären Butylalkohols (s. diesen).

Da nun genanntes Tertiärbutyljodid durch nascirenden Wasserstoff in Isobutan übergeht, so ist damit auch die Constitution des letzteren als $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ nachgewiesen.

Pentane. Nach der Theorie und in Wirklichkeit existiren drei isomere Pentane (s. Tabelle):

- 1) Normales Pentan, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;
- 2) Isopentan (Methyl.2.butan), $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ („Aethylisopropyl“, aus Isoamyljodid);
- 3) Tetramethylmethan (Dimethyl.2.propan), $\text{C}(\text{CH}_3)_4$.

Die beiden ersten sind im Petroleum enthalten.

Die wenig über 0° siedenden Petroleumdestillate werden unter den Namen Rhigolen und Cymogen als Anästhetica und zur Eisbereitung verwendet.

Isopentan entsteht aus Amyljodid nach Bildungsweise B. 1; Tetramethylmethan aus Acetonchlorid oder Tertiärbutyljodid (siehe oben).

Hexane, C_6H_{14} . Die fünf bekannten Hexane siedend etwa zwischen 69 und 46° . Das normale Hexan entsteht u. a. aus Mannit, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$; ferner aus Anilin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, durch Einwirkung von Jodwasserstoff. Seine Constitution folgt aus seiner Bildung aus Normal-Propyljodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$, und Natrium; analog wie beim N.-Butan vereinigen sich die zwei in Freiheit gesetzten Propylgruppen $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)$, unter Entstehen der unverzweigten Kette: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

¹⁾ $\text{zn} = \frac{1}{2}\text{Zn}$.

Das normale Heptan, C_7H_{16} , Siedepunkt 98° , kommt u. a. im ätherischen Oel von *Pinus Sabiniana* (nut pine, Californien) vor. Es riecht stark nach Orangen, und bewirkt beim Einathmen Gefühllosigkeit.

Die beiden erstgenannten Pentane, Normal-Hexan und ein Isomeres, sind im Petroleum, speciell im daraus durch Destillation gewonnenen „Gasolin“, welches als Lösungs- und Extractionsmittel dient, enthalten, desgl. Normal-Heptan.

Normal-Octan ¹⁾, -Nonan und -Decan nebst je einem Isomeren sind in gleicher Weise aus dem Petroleum, wie aus den Destillationsproducten der Cannel- und Bogheadkohle (*Ca-hours, Pelouze, Warren, Schorlemmer*) abgeschieden worden.

Nominell hat man so noch eine grosse Anzahl höherer Kohlenwasserstoffe erhalten. Höchst wahrscheinlich sind die betreffenden Producte aber keine chemischen Individuen, sondern unentwirrbare Gemische von einander sehr nahe stehenden Homologen und Isomeren, wie der Vergleich mit den künstlich dargestellten Normalkohlenwasserstoffen (s. u.) zeigt.

Die normalen Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$, welche in der Tabelle S. 41 aufgeführt sind, sind von *F. Krafft* aus den Säuren C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} der Essigsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.), für welche normale Constitution (unverzweigte Kohlenstoffatomkette) nachgewiesen worden ist, und aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$, welche die Barytsalze dieser Säuren bei der trockenen Destillation für sich oder mit essigsauerm oder heptylsaurem Kalk liefern, und denen allen zufolge ihrer Bildungsweisen gleichfalls normale Kohlenstoffkette zukommt, dargestellt worden. *Krafft* hat ferner die normalen Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$, ferner $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ aus dem Braunkohlen-Paraffin durch fractionirte Destillation im Vacuum isolirt.

Dieselben sind von etwa $C_{16}H_{34}$ an (Sm.-P. $+ 18^\circ$) bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die höheren Kohlenwasserstoffe destilliren bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt (s. S. 42), sondern spalten sich theilweise in niedrigere Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} ²⁾; hingegen lassen sie sich im

¹⁾ Der Petroläther und das Ligroïn des Handels bestehen hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14} , C_7H_{16} und C_8H_{18} .

²⁾ Eine gleichartige Spaltung („Zersplitterung“) erleiden die Kohlenwasserstoffe auch durch Aluminiumbromid plus Bromwasserstoff; z. B. C_6H_{14} giebt C_4H_8 und C_2H_5Br ; Aluminiumchlorid plus Jodwasserstoff wirken auch spaltend, erzeugen aber neben Aluminium enthaltenden Verbindungen nur Paraffine.

Vacuum noch unzersetzt destilliren, wobei der Siedepunkt um 100° und mehr herabgedrückt wird (siehe Tabelle).

Das Hexacontan, $C_{60}H_{122}$, ist nach Bildungsweise D. 1, S. 45, durch Einwirkung von Natrium auf Myricyljodid (aus Myricylalkohol, s. d.) dargestellt worden. Es ist interessant wegen der ungemeinen Länge der in ihm enthaltenen Kohlenstoffatomkette, und weil seine Bildung beweist, welcher Ausdehnung die genannte synthetische Bildungsweise fähig ist.

Petroleum (Erdöl) bildet sich durch Zersetzung thierischer oder auch pflanzlicher Organismen (Lit.: B. 21, 1816; 28, 2501).

Es findet sich: in Amerika in Pennsylvanien, zwischen Pittsburg und dem Eriesee; in Canada zwischen dem Eriesee und Hudsonsee u. s. f., in Deutschland: in Hannover und Holstein, auch im Elsass; in Galizien (Boryslaw bei Drohobycz); in der Krim; im Kaukasus etc.

Das spezifische Gewicht des durch Natronlauge und Schwefelsäure, sowie durch Destillation gereinigten pennsylvanischen Oeles ist 0,79 bis 0,81; der Siedepunkt etwa 200 bis 300° . Das canadische Oel hat ein höheres spezifisches Gewicht und enthält widrig riechende Producte. Die industrielle Verwerthung des Petroleums datirt von 1848 an.

Hervorzuheben ist, dass nicht alle Erdöle ähnliche Zusammensetzung zeigen. Während das amerikanische Petroleum fast ausschliesslich aus Paraffinen besteht, setzen sich Erdöle anderer Herkunft, zumal die kaukasischen und galizischen, nach neueren Untersuchungen überwiegend aus anderen Kohlenwasserstoffen, „Naphthenen“ (C_nH_{2n} , siehe S. 54), zusammen (J. pr. Ch. 43, 561).

Ausserdem enthalten die rohen Erdöle schwefelhaltige Substanzen, denen sie einen üblen Geruch verdanken (vgl. B. 22, 3303), organische Säuren (B. 23, 867) u. a. S.

Destillationsproducte des amerikanischen Rohöls: Gasolin (s. oben); Benzin oder Naphta (verwendet als Lösungsmittel, als Brennmaterial, zur Erzeugung von Leuchtgas, zum Leuchtendmachen von Wassergas); Kerosen (Leuchtöl); leichtes Paraffinöl (Heizöl); Paraffinöl (Schmieröl) und wachsartige Producte; Rückstand: Koks.

Paraffin (aus Holztheer 1830, *Reichenbach*) wird durch Destillation von Braunkohle oder Torf, sowie aus dem „Paraffinöl“ (s. oben) durch Ausfrieren gewonnen. Es ist ebenfalls ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe; es besteht zu etwa 40 Proc. aus den Verbindungen $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$.

Flüssiges Paraffin („Eupion“, *Reichenbach*) ist auch ein hochsiedendes Destillationsproduct der Braunkohlen, desgleichen manche Schmieröle.

Vaseline ist ein Product der Abdampfung hellen pennsylvanischen Petroleums an der Luft, von butterartiger Consistenz.

Ozokerit ist ein in Galizien (Boryslaw), am Kaspischen Meere (Tscheleken), bei Baku (hier Neftgil genannt) etc. vorkommendes natür-

at u. a.
ornien)
athmen
nd ein
illation
ctions-

m Iso-
us den
e (Ca-
n.
herer
die be-
ondern
henden
nstlich

$C_{35}H_{72}$,
afft aus
d.), für
nach-
Baryt-
der mit
zufolge
kommt,
erstoffe
Braun-
rt.

30° bei
erstoffe
ersetzt
Kohlen-
ich im

haupt-
en die
wasser-
id plus
minium

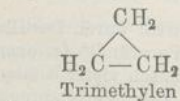
liches Paraffin von grüner, brauner oder rother Farbe, wachweich, vom Sm.-P. 60 bis 80°. Er kommt gebleicht als Ceresin in den Handel. Man hat daraus einen Kohlenwasserstoff, „Leken“, mit etwa 24 Atomen Kohlenstoff isolirt.

Asphalt, *Erdpech* (Indien, Trinidad, Java, Cuba), ist ein Umwandlungsproduct der höher siedenden Erdöle durch den Sauerstoff der Luft, wie denn auch Paraffin bei längerem Erhitzen an der Luft unter Braunfärbung Sauerstoff absorbirt. Es wird zu Kittten, Salben, zum Asphaltiren, in der Photolithographie etc. verwendet.

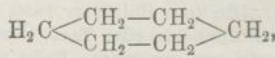
B. Olefine oder Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, C_nH_{2n} .

Es giebt zwei Arten von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , deren Glieder sich von den Paraffinen durch einen Mindergehalt von je zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden. Die eine Reihe ist die der *Olefine*, deren erstes Glied das Aethylen, C_2H_4 , ist; die andere die des *Trimethylens*, *Tetramethylens*, *Hexamethylens* etc.

Die Eigenschaften dieser zwei Reihen sind so verschiedene, dass ihnen auch eine ganz verschiedene Constitution zukommen muss. Die Olefine sind ungemein additionsfähig und gehen sehr leicht in die Paraffine resp. Derivate derselben über. Man schliesst daraus, dass sie wie letztere eine offene Kohlenstoffatomkette enthalten. Das Trimethylen, Hexamethylen etc. zeigen hingegen nicht oder in nur geringem Maasse die Fähigkeit, durch Hinzutritt von Wasserstoff, Halogen etc. in Paraffine oder Derivate derselben überzugehen, ihr Molecül ist ein sehr beständiges; es wird später gezeigt werden, dass sie keine offene, sondern eine ringförmig geschlossene Atomkette enthalten, z. B.:



Trimethylen
(„o. N.“ Cyclopropan)



Hexamethylen
(„o. N.“ Cyclohexan)

in welcher die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden sind, so dass kein Anfangs- oder Endglied der Kette vorhanden ist.

Diese letzteren Kohlenwasserstoffe sind mit den Benzolderivaten mehr oder minder verwandt und werden theils bei diesen, theils als Uebergang zu ihnen (Abschnitt XV) besprochen werden. Zu ihnen gehören auch die a. v. S. erwähnten Naphtene.

Uebersicht über die Olefine.

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
Aethylen	C_2H_4	-160°	-103°	Dodecylen	$C_{12}H_{24}$	-31°	{96° ¹⁾
Propylen	C_3H_6		Gas	Tridecylen	$C_{13}H_{26}$		233°
			- 5°	Tetradecylen	$C_{14}H_{28}$	-12°	{127°
Butylene (3)	C_4H_8 { α β γ		+ 1°	Pentadecylen	$C_{15}H_{30}$		247°
			- 6°	Hexadecylen	$C_{16}H_{32}$	+ 4°	274°
Amylene (5)	C_5H_{10} ¹⁾		+ 35°	(Ceten) . .			{155°
Hexylene	C_6H_{12}		68°	Octadecylen	$C_{18}H_{36}$	+18°	{179°
Heptylen	C_7H_{14}		98°	Eicosylen	$C_{20}H_{40}$		
Octylen	C_8H_{16}		124°	Ceroten . .	$C_{27}H_{54}$	+58°	
Nonylen	C_9H_{18}		153°	Melen . . .	$C_{30}H_{60}$	+62°	
Decylen	$C_{10}H_{20}$		172°				
Undecylen	$C_{11}H_{22}$		195°				

Ein *Methylen* ($CH_2 =$) existirt nicht.

Die Glieder dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, auch Alkylene genannt, sind in ihren physicalischen Eigenschaften den Methanhomologen sehr ähnlich. Die Verbindungen C_2H_4 bis C_4H_8 sind Gase, C_5H_{10} ist leicht flüssig; die höheren Glieder sind Flüssigkeiten von steigendem Siedepunkte und abnehmender Beweglichkeit. Die höchsten Glieder der Reihe sind fest und paraffinähnlich. Die Siedepunkte gleich hoher Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Constitution liegen in den beiden Reihen sehr nahe bei einander; die Schmelzpunkte der Olefine sind etwas niedriger, z. B. $C_{16}H_{34}$, Schmelzpunkt 21°, Siedepunkt {157°, und $C_{16}H_{32}$, Schmelzpunkt + 4°, Siedepunkt {155°¹⁾.

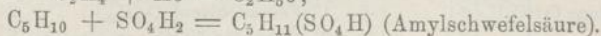
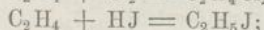
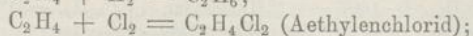
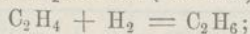
In Alkohol und Aether sind die meisten Olefine leicht löslich, in Wasser unlöslich (nur die niederen Glieder lösen sich ein wenig). Die specifischen Gewichte (beim Schmelzpunkt gemessen) steigen von etwa 0,63 an aufwärts, um sich bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt einer bestimmten Grenze, ca. 0,79, zu nähern.

In chemischer Beziehung unterscheiden sich die Olefine von den Paraffinen wesentlich:

a) Durch *Additionsreactionen*. Sie vereinigen sich leicht mit nasirendem Wasserstoff, mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Chlor, Brom, Jod, rauchender Schwefelsäure, unter-

¹⁾ Vgl. die Anmerkungen auf S. 41.

chloriger Säure, Untersalpetersäure etc. (daher „ungesättigte Kohlenwasserstoffe“ genannt), und zwar mit im Ganzen 2 Atomen oder 2 einwerthigen Gruppen. Dabei entstehen Methane oder Substitutionsproducte (Derivate) derselben:



Die Verbindung mit Wasserstoff wird zuweilen durch Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. bei Aethylen, oder durch Erhitzen zur Rothgluth, sonst durch Erhitzen der Olefine resp. ihrer Dichlor- etc. Additionsproducte mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor bewirkt (vergl. Bildungsweise B. 1. und B. 5. der gesättigten Kohlenwasserstoffe).

Das durch Addition von Chlor entstehende Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, ist auch Oel der holländischen Chemiker genannt worden, daher die Bezeichnung „Olefine“ für die ganze Classe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (Guthrie). Chlor addirt sich leichter wie Jod, umgekehrt Chlorwasserstoff schwerer wie Jodwasserstoff; Brom und Bromwasserstoff stehen in der Mitte.

Bei Verwendung von Halogenwasserstoff tritt das Halogen an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hält; vergl. „Substitutionsproducte“.

Einzelne Olefine vereinigen sich auch mit Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren langsam zu Alkoholen, z. B. Isobutylene.

Mit rauchender Schwefelsäure vereinigt sich Aethylen schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit englischer erst bei 170° , unter Bildung von *Aethylschwefelsäure*, $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H$ (s. d.).

Mit Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , entsteht aus Amylen das *Amylen-nitrosat* (Ann. 248, 161); auch Stickstofftrioxyd und Nitrosylchlorid lassen sich an Olefine anlagern (s. Tetramethyläthylen, u. B. 27, 442).

b) *Durch ihre Fähigkeit, sich zu polymerisiren*, zumal durch Schwefelsäure oder Chlorzink.

So entstehen aus Amylen, C_5H_{10} , die Polymeren, $C_{10}H_{20}$, $C_{15}H_{30}$ und $C_{20}H_{40}$. Aus tertiärem Butylalkohol entsteht analog beim Erwärmen mit Schwefelsäure bestimmter Concentration das Diisobutylene.

Die Polymerisation vollzieht sich unter Verkettung der bezüglichen Atomgruppen durch neue Kohlenstoffbindung (s. A. 189, 44).

c) Durch ihr Verhalten bei der Oxydation. Sie sind leicht oxydirbar (durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure, nicht durch kalte Salpetersäure).

Hierbei werden entweder, durch Sprengung der Kohlenstoffbindung (und zwar der „doppelten“ Bindung, s. S. 58, und A. 197, 243), Oxydations-Bruchstücke (Säuren) von geringem Kohlenstoffgehalte gebildet, oder es tritt, bei vorsichtiger Verwendung von Permanganat, keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen ein, sondern es werden zwei Hydroxylgruppen eingefügt unter Entstehen eines zweierwerthigen Alkohols (Glycols, s. d., u. B. 21, 1230).

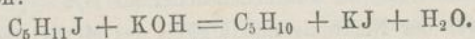
Die Bildung des „o. N.“ (S. 27) der Olefine erfolgt durch Ersatz der Endsilbe „an“, der Paraffine durch „en“. Die Stellung der doppelten Bindung wird durch die Nummer des Kohlenstoffatoms bezeichnet, von welchem sie ausgeht. Bei verzweigter Kette ist die Numerirung gleich derjenigen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe, bei normaler Kette beginnt sie an jenem Endkohlenstoffatom, welches der doppelten Bindung am nächsten steht.

Bildungsweisen. a) Olefine entstehen neben Paraffinen bei der trockenen Destillation mancher Substanzen, wie Holz, Braunkohle, Steinkohle; auch bei der Destillation des Paraffins, vergl. S. 44 und 52; daher enthält das Leuchtgas die Olefine C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 etc.

b) Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ durch Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorperoxyd, Chlorzink etc. Zwischenproduct bei Anwendung von Schwefelsäure ist Alkylschwefelsäure, z. B. Aethylschwefelsäure, $C_2H_5(SO_4H)$, welche bei höherem Erhitzen in Alkylen und Schwefelsäure zerfällt. — Diese Methode ist besonders für die niederen Homologen anwendbar. Manche Alkohole spalten sich schon bei stärkerem Erhitzen für sich in Olefine und Wasser; z. B. secundärer Butylalkohol bei 240° .

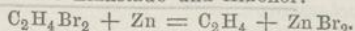
Aus den Palmitinsäureestern der höheren Alkohole entstehen durch Destillation bei etwas vermindertem Drucke die entsprechenden Olefine neben Palmitinsäure (bequeme Darstellungsweise der höheren Olefine).

c) Aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, oder Ueberleiten über glühenden Kalk, über heisses Bleioxyd etc.; zuweilen durch blosse Destillation:

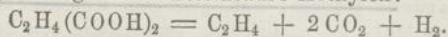


Am geeignetsten hierzu sind die Bromverbindungen.

d) Zuweilen aus Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ durch Wegnahme des Halogens, z. B. Aethylen aus Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, mittelst metallischen Zinks oder Zinkstaub und Alkohol:

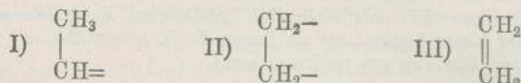


e) Aus *zweibasischen Säuren* der Bernsteinsäurereihe durch Electrolyse; z. B. giebt Bernsteinsäure Aethylen:



Einige weitere Bildungsweisen sind denjenigen D. 1. und 2. der Paraffine entsprechend.

Constitution der Olefine. Für das bei Austritt von 2 Atomen Wasserstoff aus Aethan entstehende Aethylen sind folgende Formeln zu berücksichtigen:



Nach Formel I) und II) hätte man im Aethylenmolecul zwei freie Kohlenstoffaffinitäten anzunehmen. Die Formel III) ergibt sich unter der Annahme, dass die an jedem der beiden Kohlenstoffatome durch Austritt von Wasserstoff frei werdende Affinität zur nochmaligen Bindung dieser Atome an einander, d. i. zur Herstellung einer „doppelten Bindung“, verwendet wird.

Bei der Wiederanlagerung von 2 Atomen Wasserstoff oder Halogen würden diese nach I) und II) mittelst der zwei freien Affinitäten des Kohlenstoffs gebunden, nach III) wird die doppelte Bindung wieder in eine einfache verwandelt, so dass an jedem Kohlenstoffatom eine Affinität frei wird, welche zur Bindung der zwei hinzutretenden Atome verwendet wird.

Nun hat das durch Addition von Brom an Aethylen entstehende Aethylenbromid aus bei diesem zu erörternden Gründen die Constitution CH_2Br-CH_2Br , und desgleichen die durch Addition von $ClOH$ (d. i. Cl und OH) entstehende Verbindung, Glycolchlorhydrin (s. dieses), die Constitution $CH_2Cl-CH_2.OH$. Folglich ist Formel I) ausgeschlossen, nach welcher diese Substanzen die Formeln CH_3-CHBr_2 und $CH_3-CHCl(OH)$ erhalten müssten.

Die Formel III) ist wahrscheinlicher als II):

a) wegen der Nichtexistenzfähigkeit des Methylens, $CH_2=$, statt dessen bei Versuchen, es darzustellen, stets C_2H_4 entsteht

(s. unten), so dass wahrscheinlich freie Affinitäten in Kohlenwasserstoffen nicht existiren können;

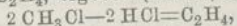
b) weil man sonst die Existenz zweier isomerer Aethylene (II und I) erwarten müsste, während die auf Darstellung eines Isomeren des Aethylens gerichteten Versuche (s. unten) stets resultatlos geblieben sind (*Tollens, L. Meyer*); weil ferner auch von den nächst höheren Homologen, Propylen und Butylen, weit mehr Isomere existiren müssten als darstellbar sind;

c) weil die freien Affinitäten, welche man nach II) anzunehmen hätte, sich in Kohlenwasserstoffen nie einzeln finden, was dann doch ebenso wohl möglich sein müsste, sondern stets nur paarweise, und zwar nur an je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen (wie sich aus der Constitution der bei der Anlagerung von z. B. Brom sich bildenden Verbindungen ergibt).

Es ist daher anzunehmen, dass im Aethylen und seinen Homologen, der Formel III) entsprechend, eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist.

Unter dieser *doppelten* Bindung hat man indess nicht etwa eine dichtere oder festere zu verstehen. Vielmehr sind nach S. 57 die Olefine der Oxydation leichter als die Paraffine zugänglich und werden dabei leicht an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Auch andere (zumal physicalische) Verhältnisse deuten darauf hin, dass die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gerade umgekehrt eine *lockerere* als die einfache Bindung ist. Vergl. z. B. *Brühl, Ann. 211, 162.*

1. Ein Methylen (Methen), CH_2 , existirt, wie bereits oben erwähnt, nicht; vielfache Versuche, es darzustellen, z. B. durch Entziehung von Wasserstoff und Chlor aus CH_3Cl , Chlormethyl, haben statt seiner Aethylen, C_2H_4 , ergeben (*Perrot, Butlerow*):



indem die zwei entstehenden CH_2 -Reste sich vereinigen, in gleicher Weise, wie zwei Methylgruppen nach S. 45 zu Aethan, C_2H_6 , zusammentreten.

2. Aethylen (Aethen), *Elaeyl, ölbildendes Gas*, C_2H_4 , = $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Es wurde 1795 von vier holländischen Chemikern entdeckt. Seine Formel wurde von *Dalton* festgestellt.

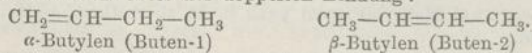
Bildungsweisen: siehe oben. Das Leuchtgas enthält meist 4 bis 5 Proc. Aethylen. *Darstellung* z. B. durch Erhitzen von Alkohol mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, unter

Zufügung von Sand. Nebenher entsteht etwas schweflige Säure u. a. S. Kleine Mengen sind bequem aus Aethylenbromid und Zink darstellbar. Es entsteht ferner aus Aethylidenchlorid durch Erhitzen mit Natrium, statt seines oben angedeuteten hypothetischen Isomeren.

Eigenschaften. Bei 0° unter 44 Atmosphären flüssig. Siedepunkt — 103°, Sm.-P. — 160°. In Wasser und Alkohol sehr wenig löslich. Brennt mit leuchtender Flamme; bildet mit Sauerstoff ein explosives Gemenge. Mit Chlor (2 Vol.) rasch gemischt und entzündet, brennt es mit dunkelrother Flamme, unter Salzsäurebildung und starker Russabscheidung. In starker Glühhitze verwandelt es sich unter Kohlenstoffabscheidung in Methan, CH₄, Aethan, C₂H₆, Acetylen, C₂H₂, etc. Mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm bildet es Aethan, C₂H₆.

3. Propylen (Propen), CH₂=CH—CH₃. Nur ein zu den Olefinen gehöriges Propylen ist bekannt, desgleichen nach der Theorie nur eins möglich: ein methylirtes Aethylen (s. S. 54). Bei Annahme von zwei freien Affinitäten statt einer doppelten Bindung sollte man die Existenz von vier isomeren Propylenen erwarten. — Darstellbar aus Isopropyljodid und Kalilauge, oder aus Glycerin durch Erhitzen mit Zinkstaub. Es ist noch bei — 40° gasförmig. Isomer ist das Trimethylen (s. Abschn. XV).

4. Von *Butylenen*, C₄H₈, sind drei bekannt und drei nach der Theorie möglich (s. unten). Alle drei sind gasförmig; ihre Siedepunkte liegen zwischen — 6 und + 3°. Das Butylen und Pseudobutylen leiten sich vom normalen Butan, das Isobutylen vom Isobutan ab, indem sie sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu diesen Kohlenwasserstoffen vereinigen lassen. Das erste (α -Butylen) wird aus Normal-, das zweite (β -Butylen) aus secundärem, und das dritte (γ -Butylen) aus tertiärem Butyljodid (s. dieses) durch Kalilauge, auch aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure gewonnen. Die Isomerie der beiden vom N-Butan sich ableitenden Butylene erklärt sich durch die Annahme eines verschiedenen Ortes der doppelten Bindung:



Das Isobutylen erhält die Formel (CH₃)₂C=CH₂ (Methylpropen). Hiermit steht das verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Oxydation in Einklang, welche stets an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt.

Isomer ist das Tetramethylen (Cyclobutan), s. Abschnitt XV.

5. Von *Amylenen*, C₅H₁₀, existirt bereits eine grössere Anzahl von Isomeren, darunter das Amylen, welches aus dem gewöhnlichen Amyl-

alkohol durch Erhitzen mit Chlorzink neben einem Isomeren, dem Isoamylen, entsteht. S.-P. 38°; wird in reiner Form „Pental“ genannt. Constitution: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, = Trimethyläthylen.

Isomer ist das Pentamethylen (Cyclopentan), s. Abschnitt XV.

6. Tetramethyläthylen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}:(\text{CH}_3)_2$, S.-P. 73°, ist auf complicirterem Wege aus Pinakon dargestellt worden; es addirt Nitrosylchlorid unter Bildung von Tetramethyläthylennitrosochlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{NO}):(\text{CH}_3)_2$, blauen Krystallen, Sm.-P. 121° (B. 27, 454).

7. Diisobutylen, C_8H_{16} . Bildung s. o. Siedepunkt 102°.

8. Die höhermolecularen Olefine mit 12, 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen normaler Constitution sind von *Kraft* nach Bildungsweise b) dargestellt worden.

Ceroten und Melen (Schmelzpunkt 62°) sind durch Destillation aus dem chinesischen Wachse resp. Bienenwachse gewonnen worden. In Alkohol wenig lösliche, paraffinähnliche Massen.

C. Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$: Acetylenreihe.

Uebersicht.

		S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
C_2H_2	Acetylen . . .	Gas	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$	Dodecyliden, norm.	-9°	{105° ²⁾
	Allylen . . .	"				
C_3H_4	Allen . . .	"	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$	Tetradecyliden "	+6°	{134°
	Crotonylen etc.	18° ¹⁾				
C_4H_6	(Butine) . .		$\text{C}_{16}\text{H}_{30}$	Hexadecyliden (Cetin) "	20°	{160°
	Valerylen etc.	51°				
C_5H_8	(Pentine) . .					
	Diallyl (Hexine)	{ 59° 80°	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}$	Octadecyliden "	30°	{184°
C_6H_{10}						
	Heptyne . . .	108°	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}$	Eicosyliden "	flüssig	314°
C_7H_{12}	etc.					

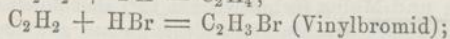
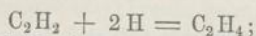
Eigenschaften. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden wiederum durch einen Mindergehalt von je zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihnen wie den Methankohlenwasserstoffen in physicalischer Beziehung wieder sehr ähnlich. Also sind die niedrigsten bis C_4H_6 gasförmig, die folgenden flüssig, die höchsten fest. Auch in den Schmelz- und Siedepunkten sind bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen keine beträchtlichen Abweichungen. Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe, C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , dieser Reihe, beim Schmelzpunkt gemessen, nähern sich wieder mit

1) Von C_4 an S.-P. der normalen Verbindungen. — 2) S.-P. unter 15 mm Druck.

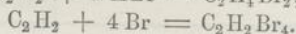
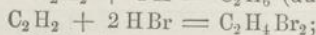
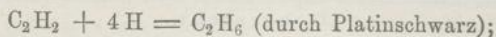
wachsendem Kohlenstoffgehalte einem Grenzwerthe (0,80) und sind durchgängig etwas höher als in der vorigen Reihe.

Verhalten. In chemischer Beziehung stehen die Acetylene den Olefinen näher als den Paraffinen, insofern als sie wie erstere ungesättigt und daher additionsfähig sind.

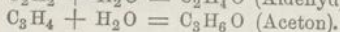
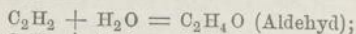
1. Sie vereinigen sich bei der Addition entweder mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, resp. einem Molecül Halogenwasserstoff zu Olefinen resp. deren Substitutionsproducten, z. B.:



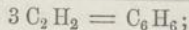
oder mit vier Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder zwei Molecülen Halogenwasserstoff zu Paraffinen bezw. Substitutionsproducten derselben:



Wie manche Olefine vereinigen sich verschiedene Glieder dieser Reihe unter dem Einflusse verdünnter Säuren mit Wasser, z. B. giebt Allylen, C_3H_4 : Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; Acetylen: Crotonaldehyd, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ (intermediär wohl Acetaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Wie bei den Olefinen werden als Zwischenproducte Aetherschwefelsäuren (s. d.) anzunehmen sein. Auch Quecksilberchlorid und andere Quecksilbersalze bewirken solche Hydratisirung:



2. Auch die Polymerisationsfähigkeit ist einigen Acetylenkohlenwasserstoffen eigenthümlich. So verwandelt sich Acetylen beim Durchleiten durch eine bis zum Weichwerden erhitzte Glasröhre in Benzol (wichtige Synthese des letzteren):



nebenher entstehen auch C_8H_8 , C_{10}H_8 u. a. S. Analog giebt das Allylen, C_3H_4 , durch Behandeln mit Schwefelsäure und wenig Wasser Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate).

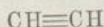
3. Als eigenthümliche Reaction tritt für das Acetylen und einen Theil seiner Homologen die Fähigkeit hinzu, mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung oder alkoholischer Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur (rothbraune

resp. gelbweissliche) Niederschläge zu liefern, z. B. C_2Cu_2 ; C_2Ag_2 ; C_3H_3Ag ; $C_2HAg \cdot NO_3Ag$, welche explosiv sind und durch Säuren unter Rückbildung der Kohlenwasserstoffe zersetzt werden.

Auch metallisches Kalium oder Natrium kann an Stelle des Wasserstoffs eintreten; so liefert Acetylen beim Erhitzen mit Natrium die Verbindungen C_2HNa und C_2Na_2 , die durch Wasser oder Säuren wieder unter Abscheidung von Acetylen zersetzt werden.

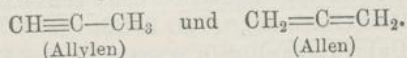
Jedoch geben nicht alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} solche Metallverbindungen, sondern nur die eigentlichen Homologen des Acetylens (welche dreifache Bindung enthalten, s. unten).

Constitution. Für das Acetylen, C_2H_2 , nimmt man auf Grund der bei Aethylen entwickelten Gesichtspunkte die Constitutionsformel:



an, nach welcher die beiden Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung zusammenhängen.

Für eine Verbindung C_3H_4 mit offener Kohlenstoffkette sind alsdann die beiden folgenden Constitutionsformeln denkbar:



Nun existiren thatsächlich zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4 . Nur einer von ihnen, das Allylen, giebt Metallverbindungen. Man hat daher dieses als das eigentliche Homologe des Acetylens zu betrachten und in ihm, der ersteren der obigen Formeln entsprechend, dreifache Kohlenstoffbindung anzunehmen, hingegen dem Allen die zweite der obigen Formeln (mit zwei doppelten Bindungen) zuzuschreiben. Die Constitution der durch Brom entstehenden Tetrabrompropane entspricht dieser Auffassung.

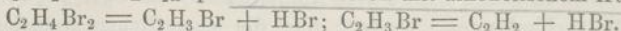
Hiernach ist die Fähigkeit, Metallverbindungen zu erzeugen, durch das Vorhandensein der Gruppe $-C \equiv CH$ bedingt, und fällt fort, wenn die Gruppe $-C \equiv C-$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist.

Bei den höheren Homologen können Isomerien sowohl durch einen verschiedenen Ort der dreifachen Kohlenstoffbindung im Molecül, als auch durch Anwesenheit zweier doppelten Bindungen und verschiedenen Ort derselben bedingt sein. Zur Feststellung der Constitution einer Verbindung dienen die event. Bildung von Metallverbindungen und das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 57, u. Oxyd. d. Butylene).

Der „o. N.“ (S. 27) der eigentlichen Acetylenhomologen mit dreifacher Kohlenstoffbindung endigt auf „in“; derjenige der Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen auf „dien“ (sprich: di-ën).

Bildungsweisen. 1. Bei der trockenen Destillation von Holz, Braunkohle, Steinkohle etc. neben den bereits früher beschriebenen Kohlenwasserstoffen; z. B. enthält das Leuchtgas Acetylen, Allylen und Crotonylen.

2. Aus den Halogen- (am besten Brom-) Verbindungen $C_n H_{2n} X_2$ und $C_n H_{2n-1} X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali:



Ferner aus den ungesättigten Alkoholen, $C_n H_{2n} O$, durch Abspaltung von Wasser.

3. Aus den Säuren der Fumarsäurereihe durch Electrolyse (Kekulé).

4. Gewisse Acetylenkohlenwasserstoffe $R-C\equiv C-CH_3$ gehen beim Erhitzen mit Natrium in die Natriumverbindungen ihrer Isomeren $R-CH_2-C\equiv CH$ über; Erhitzen der letzteren mit alkoholischem Kali wirkt in umgekehrter Richtung. (Faworsky, B. 20, R. 781; 25, R. 81; ferner B. 25, 2244.)

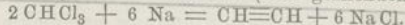
Das Acetylen speciell entsteht ferner:

5. Aus seinen Elementen, wenn man zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff den electrischen Lichtbogen überströmen lässt (Berthelot). (Vgl. B. 23, 1638.)

6. Aus Calciumcarbid (s. u.), $C_2 Ca$, oder Kohlenstoffkalium, $C_2 K_2$, durch Zersetzung mit Wasser.

7. Bei der unvollständigen Verbrennung vieler Kohlenstoffverbindungen (z. B. im zurückgeschlagenen Bunsen-Brenner).

8. Aus Chloroform und Natrium (oder glühendem Kupfer):



9. Aus Aethan, Aethylen, Methan, in der Glühhitze oder durch Einwirkung des Inductionsfunkens (s. S. 47 und 60).

10. Aus Acetylendicarbonsäure (s. d. u. A. 272, 127).

Acetylen (Aethin), $C_2 H_2$. Wurde zuerst von Davy 1839 unrein (aus $C_2 Ca$), 1859 von Berthelot rein dargestellt. Im Leuchtgas vorhanden (0,06 Proc.). Darstellung aus Calciumcarbid und Wasser. Gas; bei 0° unter 26 Atmosphären Druck flüssig. Brennt mit stark leuchtender und russender Flamme. Riecht eigenthümlich unangenehm. Löst sich im gleichen Volum Wasser, in $\frac{1}{6}$ Vol. Alkohol. Ist giftig. Zerfällt durch explodirendes Knallquecksilber (unter Detonation) und durch den electrischen Funken in seine Elemente.

Vereinigt sich mit Wasserstoff beim Erhitzen unter dem Einflusse von Platinmohr zu Aethan, oder durch Behandeln seiner Kupferverbindung mit Zink und Ammoniak zu Aethylen. Ein Gemenge von Acetylen mit Sauerstoff explodirt heftig beim Entzünden. Chromsäure oxydirt Acetylen zu Essigsäure, Kaliumpermanganat zu Oxalsäure. Mit Stickstoff bildet es unter dem Einflusse des Inductionsfunken Cyanwasserstoff (s. d.); mit Chlor gemischt verpufft es, doch sind additionelle Verbindungen (z. B. $C_2H_2Cl_2$) darstellbar. Durch die dunkelrothe Kupferverbindung C_2Cu_2 ist noch $\frac{1}{200}$ mg nachweisbar. Dieselbe explodirt durch Schlag und beim Erhitzen auf wenig über 100° .

Calciumcarbid, CaC_2 (Wöhler, 1862), entsteht aus Kalk und Kohle in der Glühhitze, speciell im „electrischen Ofen“ (Moissan; Willson; 1894, vgl. B. 27, R. 238) und wird so technisch dargestellt. Graue krystallinische Masse; setzt sich mit Wasser lebhaft um zu Acetylen und Calciumhydroxyd.

Allylen (Propin), C_3H_4 , $= CH_2-C\equiv CH$, darstellbar aus Propylenbromid, $CH_3-CHBr-CH_2Br$. Dem Acetylen sehr ähnlich.

Allen (Propadien), C_3H_4 , $= CH_2=C=CH_2$, z. B. darstellbar durch Electrolyse von Itaconsäure. Gas. Giebt keine Metallverbindungen.

Crotonylen, C_4H_6 , ist im Leuchtgas enthalten und aus Erythrit durch Jodwasserstoff darstellbar. Isomer oder identisch damit ist das **Pyrrolylen** (Butadien 1.3), C_4H_6 , $= CH_2=CH-CH=CH_2$, ein aus Pyrrolidin darstellbarer Kohlenwasserstoff (s. d. u. B. 18, 2077).

Piperylen (Pentadien 1.4), C_5H_8 , $= CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$, ist aus Piperidin erhalten worden (B. 16, 2059).

Isopren, *Heptamiterpen*, C_5H_8 , wohl $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, Siedepunkt 37° , ist nahe verwandt mit den Terpenen, aus welchen es pyrogen entsteht und in welche es durch Polymerisirung übergeht.

Diallyl, C_6H_{10} , $= CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$. Aus Allyljodid und metallischem Natrium. Siedepunkt 59° . Geruch durchdringend ätherisch und rettigartig. Giebt keine Metallverbindungen.

Conylen, C_8H_{14} (wohl Isopropylpiperylen), Siedepunkt 125° , entsteht aus Coniin (B. 14, 710).

Die hochmolecularen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe mit 12, 14, 16, 18 Atomen Kohlenstoff sind von Kraft aus den entsprechenden Olefinen nach Bildungsweise 2. dargestellt worden.

Isomer mit diesen Kohlenwasserstoffen sind gewisse Hydroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetrahydroxyliol, C_8H_{14} ; Dekahydro-naphthalin, $C_{10}H_{18}$ (s. aromatische Verbindungen).

D. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} .

Noch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe sind z. B.:

1. **Diacetylen** (Butadiin), C_4H_2 , $= CH\equiv C-C\equiv CH$. Wird, zunächst als Kupferverbindung, aus dem Ammonsalze der Diacetylen-

dicarbonsäure durch Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung erhalten. Eigenthümlich riechendes Gas, welches eine gelbe, schon feucht beim Reiben explodirende Silberverbindung liefert (*Baeyer*, B. 18, 2269).

2. Dipropargyl, C_6H_6 , $=CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ (Hexadiin 1.5), wird dargestellt aus Diallyl, C_6H_{10} , durch Addition von Brom (Br_2) und Abspaltung von 4 Mol. Bromwasserstoff. Siedepunkt 85° . Giebt Kupfer- und Silberverbindungen; addirt acht Atome Brom etc. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Isomerie mit Benzol.

3. Kohlenwasserstoff, C_6H_6 , gleich $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (Hexadiin 2.4), ist gleichfalls isomer mit Benzol (B. 20, Ref. 564).

II. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

A. Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

Allgemeine Eigenschaften. Nur wenige Verbindungen dieser Classe, wie CH_3Cl , C_2H_5Cl , CH_3Br , sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten anderen sind flüssig, diejenigen mit sehr hoher Kohlenstoffatomzahl im Molecül sind fest. Auch solche, welche eine grössere Anzahl von Halogenatomen enthalten, z. B. CJ_4 , C_2Cl_6 , sind fest, und unter diesen am ersten die Jodverbindungen, welche unter analogen Verhältnissen auch beträchtlich höheren Siedepunkt als die Brom- (und diese wieder einen höheren als die analogen Chlor-)verbindungen besitzen; z. B. C_2H_5J , Siedepunkt 72° ; C_2H_5Br , Siedepunkt 39° ; C_2H_5Cl , Siedepunkt 12° . Unter vergleichbaren Bedingungen liegt, für je ein Halogenatom, der Siedepunkt der Jodide etwa 50° (40 bis 60°), der der Bromide etwa 22° (20 bis 24°) höher als jener der Chloride.

Die Anfangsglieder haben in flüssiger Form theilweise zunächst ein höheres specifisches Gewicht als Wasser, z. B. CH_3J , spec. Gew. 2,2; C_2H_5Br , spec. Gew. 1,47. Mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl werden die Substanzen indessen mehr paraffinähnlich (indem der Einfluss des Halogens zurücktritt) und demgemäss leichter als Wasser.

Die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind in Wasser (fast oder ganz) unlöslich, in Alkohol und Aether leicht

Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

Methanreihe			S.P.	Aethylenreihe	S.P.
Monoderivate	Biderivate	Sm-P.			
CH_3Cl , Methylchlorid . . . CH_3Br , Methylbromid . . . CH_3J , Methyljodid . . .	CH_2Cl_2 , Methylenchlorid . CH_2Br_2 , Methylenbromid . CH_2J_2 , Methylenjodid . . . $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, - Br_2 -, - J_2 -, je zwei Isomere:	+ 40 + 44	42° 97° 180°	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, Vinylchlorid . . . (Chloräthylen) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, Vinylbromid . . . $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$, Vinyljodid . . .	-18° 23° 56°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Aethylchlorid . . . $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Aethylbromid . . . $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Aethyljodid . . .	Aethylchlorid Aethylbromid Aethyljodid (je 2 Isomere, z. B. Normalpropyljodid Isopropyljodid)	+ 90	84° 57° 131° 108°	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, Allylchlorid $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, Allylbromid $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, Allyljodid	46° 70° 101°
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, Normalpropylchlorid Isopropylchlorid (je 4 Isomere, z. B. 1. norm. primär. 2. Iso-, primäres 3. secundäres 4. tertiäres)	Triderivate. CHCl_3 , Chloroform CHBr_3 , Bromoform CHI_3 , Jodoform $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, Methylchloroform $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, Trichlorhydrin Höhere Substitutionsproducte.	-70° + 20 119°	61° 151° subl. 74° 158°	$\text{C}_2\text{H}_9\text{Cl}_2$, Dichloräthylen . . . $\text{C}_2\text{H}_9\text{Cl}_3$, Trichloräthylen . . . C_2Cl_4 , Tetrachloräthylen . . .	55° 88° 121°
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, Isoamylchlorid . . . -j, Isoamyljodid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$, Hexylchlorid etc.		fest 185°	77° zevs. 185°	Acetylenreihe. C_2HCl , Monochloracetylen C_2HBr , Monobromacetylen C_2Cl_2 , Dichloracetylen	Gas Gas

5*

löslich, damit oft in jedem Verhältniss mischbar, und auch in Eisessig löslich. Sie besitzen oft einen süßlichen, ätherischen Geruch, der mit der Flüchtigkeit abnimmt. Sie sind meist brennbar: Methyl- und Aethylchlorid brennen mit grün gesäumter Flamme, während Jodäthyl und Chloroform nur schwierig entzündbar sind. Manche Glieder der Reihe mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen bewirken eingeathmet Gefühl- oder Bewusstlosigkeit, z. B. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und C_2HCl_5 .

Das Halogen ist in allen diesen Verbindungen fester als in den anorganischen Salzen gebunden, so dass ein Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung der Chlorverbindungen, z. B. Chloroform, keinen Niederschlag von Chlorsilber bewirkt. Immerhin ist in ihnen das Halogen meistens leicht gegen andere Elemente oder Gruppen austauschbar, weshalb sie für organische Reactionen theilweise hervorragende Wichtigkeit besitzen. Es gilt dies zumal von den Jod- und Bromverbindungen, weil sie reactionsfähiger sind wie die Chloride; so reagirt Bromäthyl in der Siedehitze und Jodäthyl schon in der Kälte mit Silbernitrat. Zudem sind sie wegen ihrer minder grossen Flüchtigkeit leichter zu handhaben.

In allen Halogenderivaten kann das Halogen durch Rückwärtssubstitution wieder gegen Wasserstoff ersetzt werden, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure (Nebenproducte s. B. 27, 443); oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. Bildungsweise B. I, S. 44).

Auch Fluorverbindungen sind bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch *Substitution*.

Chlor und Brom wirken meist direct substituierend (s. S. 42). Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Einwirkung schon in der Kälte eine sehr energische; so wirkt Chlor auf Methan leicht unter Explosion ein, so dass Verdünnung durch Kohensäure nothwendig ist. Bei den höhermolecularen Kohlenwasserstoffen ist Erwärmen erforderlich.

Der Eintritt des ersten Halogenatoms erfolgt am leichtesten; die Schwierigkeit der Einführung wächst mit der Anzahl der bereits vorhandenen Halogenatome. Die Einwirkung des Halogens wird durch Sonnenlicht und durch Gegenwart von Jod erleichtert. Aus den höheren Kohlenwasserstoffen entstehen meist zwei isomere Monosubstitutionsproducte. Der erwähnte Zusatz von Jod dient zum Ueber-

tragen des Chlors, welches dadurch zu Dreifach-Chlorjod verflüssigt wird und als solches wirkt ($JCl_3 = JCl + Cl_2$). Zum Uebertragen von Chlor dienen auch Antimonpentachlorid oder Eisen (letzteres auch von Brom und Jod, B. 18, 2017; Ann. 231, 195; B. 24, 4249). Zur durchgreifenden Chlorirung sättigt man bei Jodgegenwart wiederholt mit Chlor und erhitzt im Rohre auf höhere Temperatur. Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substituierung s. B. 26, 2432.

Aus Methan entstehen der Reihe nach alle Substitutionsproducte bis zu CCl_4 .

Aethan liefert zunächst Chloräthyl, C_2H_5Cl , dann Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ (B. 24, 4247) u. s. f., schliesslich C_2Cl_6 .

Aus Propan entsteht zunächst Normalpropylchlorid, C_3H_7Cl , schliesslich C_3Cl_8 . Letzteres zerfällt bei durchgreifender Chlorirung in C_2Cl_6 und CCl_4 , das Perchloräthan desgleichen in 2 Mol. CCl_4 . Beim Versuch einer durchgreifenden Chlorirung von Butan und höheren Kohlenwasserstoffen tritt stets ein analoger Zerfall des Molecüls ein.

Bei durchgreifender Chlorirung oder Bromirung entstehen nebenher leicht Hexachlor- oder -brombenzol.

Jod wirkt selten direct substituierend ein, da bei eventueller Substitution Jodwasserstoff entstehen müsste, welcher dann nach S. 44 wieder rückwärts substituieren würde. Zum Eintritt einer Reaction ist daher der entstehende Jodwasserstoff durch Jodsäure oder Quecksilberoxyd zu entfernen. Die Jodsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe werden meist indirect (nach 2. oder 3.) gewonnen.

2. Aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Dieselben verbinden sich nach S. 56 leicht mit Halogen oder Halogenwasserstoff.

Auf diese Weise entstehen natürlich keine Methanderivate.

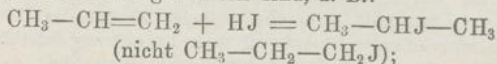
Aethylen giebt mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff: Aethylchlorid, -bromid, -jodid, also Monosubstitutionsproducte des Aethans. Mit Chlor etc. giebt es Bisubstitutionsproducte.

Die durch Chlor entstehende Verbindung $C_2H_4Cl_2$ heisst Aethylenchlorid und ist isomer mit dem aus Aldehyd durch Chlorphosphor entstehenden Aethylidenchlorid. (Erklärung dieser Isomerie s. S. 75.)

Propylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodid, C_3H_7J , welches durch Abspaltung von Jodwasserstoff wieder in Propylen übergeführt wird. Dasselbe Propylen entsteht aber auch aus einer dem Isopropyljodid isomeren Verbindung, dem normalen Propyljodid (wie natürlich auch aus dem

oben erwähnten normalen Propylchlorid) durch Jod- (resp. Chlor-) wasserstoff-Abspaltung, so dass indirect das normale Propyljodid (-chlorid) in das Isopropyljodid überführbar ist (s. S. 73). Analog entstehen aus den drei Butylenen zwei Butyljodide, nämlich secundäres und tertiäres Butyljodid, und diese, wie die zwei anderen ausserdem existirenden Butyljodide (s. S. 74) liefern durch alkoholische Kalilauge umgekehrt jene Butylene, so dass die beiden letzteren Butyljodide in die beiden ersteren isomeren Jodide überführbar sind. Weiteres S. 74.

Wie das Studium der Constitution der entstandenen Verbindungen zeigt, tritt das Halogen bei diesen additionellen Reactionen stets an dasjenige Kohlenstoffatom, an welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden sind, z. B.:

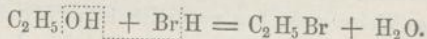


es entstehen daher von $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$ an so nur „secundäre“ und „tertiäre“ Verbindungen.

Die Namen „primäre, secundäre, tertiäre“ Verbindungen beziehen sich auf die Namen der betreffenden (primären, secundären und tertiären) Alkohole, aus welchen erstere nach Bildungsweise 3. a) erhalten werden können.

3. Aus sauerstoffhaltigen Verbindungen.

a) Aus den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{.OH}$. In diesen kann das Hydroxyl, OH (s. S. 18 und 82), leicht gegen Chlor, Brom, Jod unter dem Einfluss von Halogenwasserstoffsäure ausgetauscht werden, z. B.:



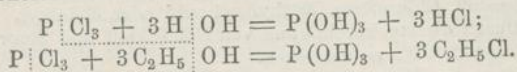
Bei solchem Austausch nimmt das Halogen die Stelle des Hydroxyls ein, so dass die Constitution der Halogenproducte derjenigen der verwendeten Alkohole entspricht.

Bei der Einwirkung dieser Säuren tritt indessen ein Gleichgewichtszustand ein, da auch im umgekehrten Sinne obiger Gleichung eine Reaction vor sich geht; man muss daher zur Darstellung einen grossen Ueberschuss von Halogenwasserstoff anwenden (z. B. mit dem Gas sättigen, in eine Röhre einschmelzen und erhitzen), oder das sich bildende Wasser durch Schwefelsäure oder Chlorzink wegnehmen etc.

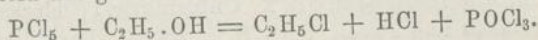
Chlormethyl und -äthyl werden leicht durch Destillation des betr. Alkohols mit Kochsalz und Schwefelsäure, oder durch Ein-

leiten von Salzsäuregas in den erhitzten Alkohol, in welchem das halbe Gewicht Zinkchlorid gelöst ist, erhalten (*Groves*).

Zum Austausch von Hydroxyl gegen Chlor sind ferner die Chlorverbindungen des Phosphors verwendbar, welche sich mit Alkoholen ähnlich wie mit Wasser umsetzen:

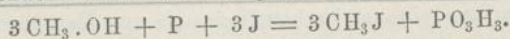


Besonders häufig wird zu diesem Zwecke Fünffach-Chlorphosphor benutzt, welcher dabei in der Regel in Phosphoroxychlorid übergeht:



Auch Phosphoroxychlorid wird zuweilen angewendet.

Besonders wichtig ist die Verwendung von Halogenverbindungen des Phosphors zur Darstellung der Brom- und Jodverbindungen. Man braucht erstere zu diesem Zwecke nicht vorher darzustellen, sondern lässt Phosphor und Brom oder Jod bei Gegenwart des Alkohols langsam zusammentreten:



b) Auch aus mehrwerthigen Alkoholen erhält man Halogensubstitutionsproducte, z. B. aus Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, durch Phosphorpentachlorid Trichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, oder durch Jod und Phosphor je nach den Bedingungen (S. 74) Isopropyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, oder Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$. Aus Mannit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, entsteht durch Jodwasserstoff Hexyljodid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$, indem Jodwasserstoff gleichzeitig reducirend wirkt.

c) Aus Aldehyden und Ketonen (s. d.) entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Dichlorsubstitutionsproducte, z. B. Aethylidenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, aus Aldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; Acetonchlorid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$, aus Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

d) Auch aus Säuren sind zuweilen Halogensubstitutionsproducte durch Austausch von O und OH gegen drei Chloratome dargestellt worden.

4. Die Chlor- und Bromverbindungen entstehen öfters aus den Jod- bzw. auch Bromverbindungen, indem man durch Behandeln mit einem stärkeren Halogen das schwächere aus ihnen *verdrängt*, so z. B. Isopropylbromid aus Isopropyljodid; CH_2Br_2 aus CH_2J_2 ; auch durch Behandlung mit Mercurichlorid oder Stannichlorid, auch wohl rauchender Salzsäure, also durch doppelten *Austausch*. Umgekehrt lassen sich die Chlor- oder

Bromverbindungen in Jodverbindungen überführen durch Erhitzen mit Jodnatrium, z. B. in alkoholischer Lösung (B. 18, 519), Jodkalium, trockenem Jodcalcium (B. 16, 392), ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Fluorverbindungen entstehen analog aus Fluorsilber und Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid oder Jodalkyl.

5. Durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Fluor vermag Fluorkohlenstoff, CF_4 , zu entstehen.

6. *Specielle Bildungsweisen*, s. CH_3Cl , $CHCl_3$, CHJ_3 .

1. Monosubstitutionsproducte.

1. *Methylverbindungen*, CH_3X . **Chlormethyl** (Chlormethan), CH_3Cl (*Dumas und Peligot*, aus CH_4O , 1836). Darstellung aus Methylalkohol, Chlorzink und Salzsäure, s. S. 70; ferner durch Destillation der Schlempe der Zuckerfabriken und Erhitzen des gebildeten salzsauren Trimethylamins, $N(CH_3)_3 \cdot HCl$, auf 360° (*Vincent*). Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedepunkt -22° . In Wasser wenig löslich (4 Vol. in 1 Vol.), leichter löslich in Weingeist. Verwendung zur Kälteerzeugung, zur Extraction von Blumenparfüms, in der Farbstoffindustrie zur Methylierung von Farbstoffen. Brennt mit grün gesäumter Flamme.

Methylbromid, CH_3Br (*Bunsen* 1844 aus Kakodylverbindungen). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Brom. Siedepunkt $+4,5^\circ$, Specif. Gew. 1,73 bei 0° . Riecht wie Chlormethyl angenehm ätherisch, an Chloroform erinnernd; schmeckt brennend, und ist nur schwierig brennbar.

Methyljodid, CH_3J (*Dumas und Peligot*). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Jod. Siedepunkt 44° , Specif. Gew. 2,27 bei 25° . Wird es mit der 16-fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt, so entstehen Methylalkohol und Jodwasserstoff. Nur schwierig entzündlich.

2. *Aethylverbindungen*, C_2H_5X . **Aethylchlorid** (Chloräthan), C_2H_5Cl (*Basilus Valentinus*: „*Spiritus salis et vini*“, oder „versüsster Weingeist“). Bildung aus Aethan durch Chlor (*Schorlemmer*) s. S. 48 und 69. Darstellung nach *Groves* (1874) s. S. 71. Entsteht bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenproduct. Leicht condensirbares Gas (Siedepunkt $+12^\circ$), das mit grün gesäumter Flamme brennt. Wirkt als lokales Anästheticum, auch im Gemenge mit Methylchlorid („Chloryl“).

Aethylbromid, C_2H_5Br (*Serullas* 1827). Darstellung aus Alkohol durch Phosphor und Brom, auch durch Bromkalium und Schwefelsäure. Brennt mit schön grüner, nicht russender Flamme, welche Bromdämpfe ausstösst. Wirkt wie Aether als Anästheticum.

Aethyljodid, C_2H_5J (*Gay-Lussac* 1815). Darstellung aus Alkohol (von 90 Proc.), Phosphor und Jod. Farblose, eigenthümlich ätherisch und etwas lauchartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 72° , Specif. Gew. 1,94. In Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, nur schwierig entzündlich. Wird es mit Wasser auf 100° erhitzt, so setzt es sich zu Alkohol und Jodwasserstoff um, analog Jodmethyl. Chlor verwandelt es in Chloräthyl, Brom in Bromäthyl. Am Licht scheidet es Jod aus. Verwendung zu Inhalationen bei Asthma.

Aethylfluorid, C_2H_5F . Bei -48° flüssiges Gas von ätherischem Geruch, das mit blauer Flamme brennt und Glas nicht angreift.

3. Propyl- und Isopropylverbindungen, C_3H_7X .

Von den Verbindungen C_3H_7X existiren je zwei isomere Formen, die Normal-Propyl- und die Iso-Propylverbindungen, von denen die ersteren etwas höher siedend sind, als die entsprechenden letzteren. Jenen kommt die Constitutionsformel $CH_3-CH_2-CH_2X$ zu wegen ihrer Darstellbarkeit aus Normal-Propylalkohol (S. 92), letztere besitzen die Constitution $CH_3-CHX-CH_3$ wegen ihrer Ableitbarkeit vom Isopropylalkohol (S. 93) und damit vom Aceton (s. d.), von Substanzen, deren Constitution leicht zu ermitteln ist.

Auch der Theorie nach sind nur diese beiden Fälle möglich, da das Propan, $CH_3-CH_2-CH_3$, nur zwei Arten von Wasserstoffatomen enthält und gegen Halogen austauschen kann, nämlich 1) sechs, welche an die beiden Endkohlenstoffatome, und 2) zwei, welche an das mittelständige Kohlenstoffatom gebunden sind.

Uebergang der normalen in die Isoverbindungen siehe S. 69.

Normal-Propylchlorid, siehe S. 69 und Tabelle S. 67.

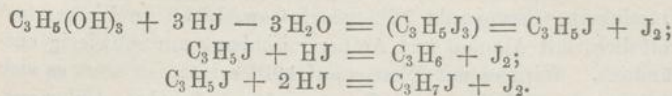
Normales Propylbromid geht bei 280° (unvollständig) in

Isopropylbromid über. Desgleichen wandelt sich ersteres beim Erhitzen mit Bromaluminium direct in letzteres um; intermediär entsteht eine Aluminiumverbindung (*Kekulé-Schröter*).

Das Normalpropyljodid entsteht aus dem zugehörigen Alkohol.

Physicalische Charaktere obiger Verbindungen s. Tab. S. 67.

Das Isopropyljodid („o. N.“ Jod.2.propan) wird dargestellt aus Glycerin, Phosphor und Jod (s. S. 71; das dort erwähnte Allyljodid ist Zwischenproduct, ausserdem entsteht Propylen):



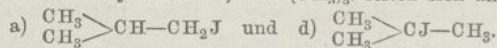
4. *Butylhalogenverbindungen*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$, existiren bereits in je vier isomeren Formen, die auch zum Theil im Siedepunkt beträchtlicher (bis 30°) unter einander differiren.

In der That lässt die Theorie die Existenz von vier Isomeren, z. B. Butyljodiden, vorhersehen. Vom Normal-Butan leiten sich ab:

a) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{J}$ und b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHJ—CH}_3$,
Normal-Butyljodid (*Linnemann*) secundäres Butyljodid
(Jod.1.butan) (Jod.2.butan)

dem entsprechend, dass auch in diesem Kohlenwasserstoffe zwei Arten von Wasserstoffatomen: a) an endständige und b) an mittelständige Kohlenstoffatome gebundene, vorhanden sind.

Vom Trimethylmethan, $\text{CH}\equiv(\text{CH}_3)_3$, leiten sich analog ab:



Isobutyljodid (*Wurtz*) tertiäres Butyljodid (*Butlerow*)
(Methyl.2.jod.3.propan) (Methyl.2.jod.2.propan).

Die *Constitution* dieser vier Verbindungen folgt u. A. aus derjenigen der zugehörigen vier Butylalkohole (S. 93), aus welchen sie sich durch Halogenwasserstoff (HJ) darstellen lassen.

Bezüglich der Umwandlung von a) in das Isomere b), und von c) in d) siehe S. 70. Das Isobutylbromid geht schon beim blossen Erhitzen auf 230 bis 240° in die tertiäre Verbindung über, was durch intermediäre Bildung von Butylen zu erklären ist.

Die *Isobutylverbindungen* sind am leichtesten darstellbar (aus Isobutylalkohol). Die *tertiären* zerfallen mit Wasser leicht in den zugehörigen Alkohol und Halogenwasserstoff, das Jodid schon in der Kälte. Constitution des tertiären Butyljodids s. auch S. 51.

5. Von *Isomeren* $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{X}$, z. B. Amylchlorid, sind bereits acht denkbar (sechs Amylchloride sind bekannt). Unter ihnen sind hervorzuheben Isoamylchlorid, -bromid etc., Verbindungen, die man aus Isoamylalkohol erhält, und denen man die Constitution $(\text{CH}_3)_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{X}$ (Methyl.2.Halogen.4.butan) zuschreibt.

6. Bekannt sind ferner analoge Verbindungen mit 6 bis 12 und mehr, sowie z. B. mit 16 und 30 Kohlenstoffatomen. Ein secundäres Hexyljodid (Jod. 2. hexan), $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHJ}-\text{CH}_3$, entsteht aus Mannit oder Dulcit durch Jodwasserstoff und Phosphor.

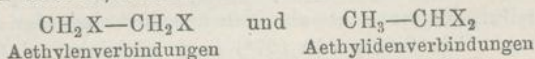
Cetylbromid und -jodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$, sind bei mittlerer Temperatur erstarrende Flüssigkeiten.

2. Bisubstitutionsproducte.

1. *Methylenverbindungen*, CH_2X_2 . Methylenchlorid (Dichlormethan), CH_2Cl_2 , *Methylenbromid*, CH_2Br_2 , *Methylenjodid*, CH_2J_2 , sind farblose Flüssigkeiten, welche man aus den Trihalogensubstitutionsproducten durch partielle Rückwärts-substitution oder aus den Monosubstitutionsproducten durch weitere Einführung von Halogen erhält. Siehe Tabelle S. 67.

2. *Aethylen- und Aethylidenverbindungen*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$.

Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$ sind in je zwei isomeren Formen bekannt, welchen man die Constitutionsformeln:



zuschreibt.

Die *Aethylenverbindungen* entstehen aus dem Aethylen durch Addition von Halogen; sowie aus dem Glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (s. d.) durch Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor.

Aethylenchlorid (Dichlor. 1.2.äthan), $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Oel der holländischen Chemiker, 1795). Auch aus Aethylchlorid durch Chlorirung. Siedepunkt 84° .

Aethylenbromid (Dibrom. 1.2.äthan), $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (*Balard*), wird dargestellt durch Einleiten von Aethylen in kaltes Brom, und hat einen chloroformartigen Geruch. Schmelzpunkt $+9^\circ$, Siedepunkt 131° , Specif. Gew. >2 . Giebt bei langem Erhitzen mit viel Wasser auf 100° oder mit Kaliumcarbonat Glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Aethylenjodid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$, ist fest und leicht zersetzlich.

Diese Verbindungen geben mit alkoholischem Kali Acetylen, und gehen durch Austausch der Halogenatome gegen Hydroxyle in Glycol über. Nun wird sich für letzteres die Constitution $\text{HO}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ aus seinen Beziehungen zu Glycolchlor-

brigen
S. 67.
dar-
rt er-
Pro-

J₂;

in je
t be-

z. B.

id

Arten
indige

ab:

row)

der-
sie

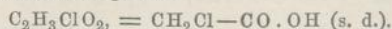
und
ossen
durch

(aus
zu-
der

acht
rvor-
aus

hydrin und Monochloressigsäure ergeben. Folglich sind auch im Aethylenchlorid etc. die beiden Halogenatome an die zwei verschiedenen Kohlenstoffatome gebunden.

Speziellerer Beweis: Man kann das Aethylenchlorid (durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl) überführen in das auch aus Glycol durch Salzsäure entstehende Glycolchlorhydrin, $C_2H_4(OH)Cl$, und dies oxydiren zu Monochloressigsäure:



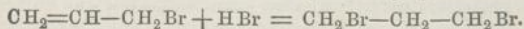
Da nun in letzterer Hydroxyl und Chlor sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, so muss dasselbe auch beim Glycolchlorhydrin, also bezüglich der Chloratome beim Aethylenchlorid der Fall sein.

Die *Aethylidenverbindungen*, auch *Aethidenverbindungen* genannt, entstehen aus dem Aldehyd (Paraldehyd) durch Austausch des Sauerstoffs gegen Halogen mittelst Halogenphosphor.

Aethylidenchlorid, *Aethidenchlorid* (Dichlor.1.äthan), $CH_3.CHCl_2$, wird aus Aldehyd nach S. 71, bequemer mittelst Phosgen, $COCl_2$, ($CH_3-CHO + COCl_2 = CH_3-CHCl_2 + CO_2$) dargestellt. Es entsteht als Nebenproduct bei der Chloralbereitung. Sein Siedepunkt (57°) liegt niedriger, als der des Aethylenchlorides (84°). Es ist ein Anästheticum.

3. *Propylenverbindungen*, $C_3H_6X_2$. Verbindungen dieser Zusammensetzung entstehen aus Propylen durch Halogenaddition und haben dann unsymmetrische Constitution, z. B. Propylenchlorid (Dichlor.1.2.propan), $CH_3-CHCl-CH_2Cl$ (s. Tabelle).

Ihnen isomer sind die symmetrisch constituirten sog. *Trimethylen-derivate* (entgegen ihrem Namen keine Derivate des ringförmigen „Trimethylens“), von denen das sog. Trimethylenbromid (Dibrom.1.3.propan), $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$, synthetisch aus Allylbromid durch Addition von Bromwasserstoff entsteht (*Erlenmeyer*):



4. Tetramethylenbromid, $CH_2Br-CH_2-CH_2-CH_2Br$, S.-P. 189°.
5. Pentamethylenbromid, $CH_2Br-(CH_2)_3-CH_2Br$, S.-P. 205° sind gleichfalls bekannt (B. 22, R. 489); desgl.
6. Hexamethylenbromid (B. 27, 216).

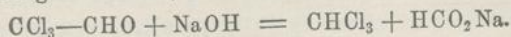
3. Trisubstitutionsproducte.

Chloroform (Trichlormethan), $CHCl_3$ (1831 *Liebig* u. *Soubeiran*, Formel festgestellt durch *Dumas* 1835).

Bildung. Aus Methan und Methylchlorid nach S. 68.

Darstellung. 1. Aus Alkohol, sowie aus Aceton durch Erwärmen mit Chlorkalk und Wasser. Aus Alkohol dürfte hierbei intermediär (durch Einwirkung von Chlor) Chloral entstehen.

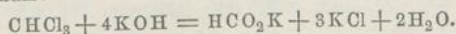
2. Aus Chloral oder Chloralhydrat (s. d.) durch Erwärmen mit wässrigen Alkalien, neben Ameisensäurem Alkali:



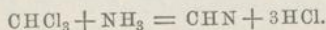
Letztere Darstellungsweise liefert das reinste Chloroform.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. In Wasser kaum löslich, unter -70° starr, bei $+61,2^\circ$ siedend. Specif. Gew. 1,527. Es löst Fette, Harze, Kautschuk, Jod (purpurfarben) etc. Es ist ein wichtiges Anästheticum (*Simpson*, Edinburg 1848).

Chromsäure führt es in Phosgen über. Kaliumamalgam bewirkt die Bildung von Acetylen. Kali zersetzt es zu Ameisensäurem und salzsaurem Salz:



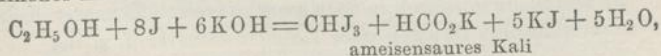
Durch Ammoniak bei Rothgluth entstehen Cyanwasserstoff und Salzsäure:



Empfindlicher *Nachweis* des Chloroforms durch die Carbylaminreaction (s. Isonitrile).

Bromoform, CHBr_3 , ist zuweilen im käuflichen Brom enthalten.

Jodoform (Trijodmethan), CHI_3 (*Serullas* 1822; Formel durch *Dumas* festgestellt). *Darstellung* durch Erwärmen von Alkohol mit Jod und Alkali oder Alkalicarbonat:



oder durch Electrolyse einer alkoholischen Jodlösung. Es entsteht auch aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure (überhaupt aus Verbindungen, welche die Gruppe $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-C}$ oder $\text{CH}_3\text{-CO-C}$ enthalten, *Lieben*), durch Alkali und Jod.

Eigenschaften. Gelbe hexagonale Tafeln; Schmelzpunkt 119° . Enthält nur 0,25 Proc. Wasserstoff; daher wurde der Wasserstoffgehalt früher übersehen. Geruch eigenartig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wichtiges Antisepticum.

Fluoroform, CHF_3 , ist gasförmig. Bildung s. S. 72.

Methylchloroform (Trichlor. 1.äthan), $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CCl}_3$, das Trichlorid der Essigsäure, wirkt ebenfalls als Anästheticum.

Glycerylchlorid (Trichlor. 1.2.3. propan), $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, Trichlorhydrin, erhält man aus Glycerin und Chlorphosphor; ferner aus Allylchlorid und Chlor. S.-P. 158°.

Tribromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, ist gleichfalls bekannt; nicht hingegen die Jodverbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}_3$, welche in statu nascendi, beim Versuch, sie aus Glycerin durch Jod und Phosphor darzustellen, in Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, und Jod zerfällt (s. S. 71 u. 74).

4. Höhere Substitutionsproducte.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , Siedepunkt 77°. Farblose Flüssigkeit. Darstellbar aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Chlor.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4 . Tafeln, unzersetzt siedend.

Tetraiodkohlenstoff, CI_4 , rubinähnliche Krystalle.

Tetrafluorkohlenstoff, CF_4 , ist synthetisch aus Lampenruss und Fluor darstellbar und bildet ein farbloses, bei mässigem Druck condensirbares Gas.

Perchloräthan (Hexachloräthan), C_2Cl_6 , rhombische Tafeln von campherartigem Geruch. Schmilzt und siedet bei 185°.

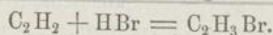
B. Halogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Hierhin gehörige Verbindungen werden erhalten:

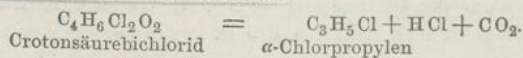
1) Aus Halogenderivaten der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch partielle Entziehung von Halogenwasserstoff:



2) Durch unvollständige Sättigung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe mit Halogen oder Halogenwasserstoff, z. B.:



3) Aus Halogenadditionsproducten ungesättigter Säuren durch Behandlung mit Kaliumcarbonat:



4) Die Allylverbindungen $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ entstehen aus Allylalkohol und Halogenwasserstoff resp. -phosphor.

Diese ungesättigten sind den entsprechenden gesättigten Substitutionsproducten sehr ähnlich, nur vermögen sie als Derivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe noch Halogen oder Halogen-

wass
Modi

CH_2

zieh

näm

Jod

silbe

pro

säur

beide

(Wä

welc

dür

verb

gen

neu

Wa

letz

ode

Alk

resj

übe

oxy

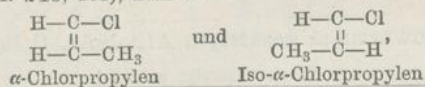
wasserstoff zu addiren, und existiren in geometrisch isomeren Modificationen. — Zu erwähnen sind:

Bromäthylen (-äthen), *Vinylbromid*, C_2H_3Br , = $CH_2=CHBr$.

Allylchlorid, -bromid, -jodid (Halogen.3.Propen.1),
 $CH_2=CH-CH_2X$.

Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zu den in der Natur sich findenden Allylverbindungen, nämlich Senföl und Knoblauchöl. Das Jodid wird aus Glycerin, Jod und Phosphor (s. o.) dargestellt, und daraus mittelst Quecksilberchlorid das Chlorid.

Innen isomer sind die Propylenverbindungen, z. B. α -Chlorpropylen (Chlor.1.Propen.1), $CHCl=CH-CH_3$, welches aus Crotonsäurebichlorid nach Bildungsweise 3) entsteht. Hierbei bilden sich die beiden von der Theorie vorausgesehenen stereochemischen Isomeren (*Wislicenus*, A. 248, 281), nämlich:



welche sich durch ihre verschiedene Reactionsfähigkeit und auch etwas durch ihren Siedepunkt unterscheiden.

Ein Aehnliches gilt für homologe Verbindungen.

Perchloräthylen, C_2Cl_4 , ist eine farblose Flüssigkeit; S.-P. 121°;

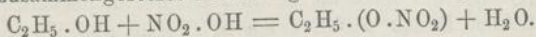
Chloracetylen (Chloräthin), C_2HCl , ein selbstentzündliches Gas.

Bromacetylen, C_2HBr , ein an der Luft entzündliches Gas, verbrennt mit purpurfarbener, stark russender Flamme.

Halogenverbindungen, welche mehrere verschiedene Halogene enthalten, sind gleichfalls bekannt.

III. Einwerthige Alkohole.

Als Alkohole bezeichnet man sauerstoffhaltige Verbindungen neutraler Reaction, welche mit Säuren ähnlich wie Basen unter Wasseraustritt zu Verbindungen zusammentreten können, welche letzteren den Salzen analog zusammengesetzt sind und „Ester“ oder „zusammengesetzte Aether“ genannt werden; z. B.:



Alkohole sind ferner durch Oxydation leicht in sauerstoffreichere resp. wasserstoffärmere Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren) überführbar, sie werden durch Halogene nicht substituirt, sondern oxydirt u. s. w.

Der Theorie nach leiten sich die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff ab (s. S. 26 u. 82).

Analog den ein- und mehrwerthigen Basen kennt man auch ein-, zwei-, drei- etc. -werthige Alkohole, je nach der Anzahl von Moleculen einbasischer Säuren, welche mit einem Molecul des Alkohols sich zu einem Ester vereinigen können.

Die mehrwerthigen Alkohole, z. B. Glycol, $C_2H_4(OH)_2$, Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, werden erst später abgehandelt.

Die einwerthigen Alkohole können wiederum gesättigte oder ungesättigte sein, entsprechend den ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen. Die ungesättigten sind den gesättigten ganz ähnlich, indess durch ihre Additionsfähigkeit von ihnen verschieden.

A. Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren sind mehr ölig, die höchsten, vom Dodecylalkohol, $C_{12}H_{25}OH$, an, bei gew. Temperatur fest und paraffinähnlich. Gasförmige Alkohole sind unbekannt. Bei analoger Constitution (s. u.) erhöht sich der Siedepunkt ziemlich regelmässig, bei den Anfangsgliedern um etwa 19^0 , später um eine geringere Zahl.

Die Anfangsglieder der Reihe sind mit Wasser mischbar, die Löslichkeit in Wasser nimmt aber schnell ab: so ist Butylalkohol erst in 12 Thln., Amylalkohol, $C_5H_{12}O$, in 40 Thln. Wasser (also nur noch wenig) löslich. Die höheren Glieder sind in Wasser nicht mehr löslich. Erstere werden aus der wässerigen Lösung durch Salze, z. B. Kaliumcarbonat oder Chlorcalcium, ausgeschieden („ausgesalzen“).

Das specifische Gewicht ist stets < 1 . Die höchsten Glieder (über C_{16}) sind nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; bei gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Olefine und Wasser. Die niedrigen Glieder besitzen einen weingeistigen, die etwas höheren (C_5) einen fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; die höchsten Glieder sind paraffinähnlich, geschmack- und geruchlos.

Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_n H_{2n+1} OH$.

	mögl.	bek.	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Methylalkohol	1	1	66°	157°	Hexylalkohole		
Aethylalkohol	1	1	78°	175°	Heptylalkohole		
Propylalkohole:	2	2	97°	191°	Octylalkohole		
1) normaler P.			83°	213°	Nonylalkohole		
2) Isopropylalkohol	4	4	117°	70 {1190 ² }	Decylalkohole		
Butylalkohole:			108°	24° {143°}	Dodecylalkohole		
1) normaler primärer B.			99°	38° {167°}	Tetradecylalkohole		
2) Isobutylalkohol			83°	49° {189°}	Hexadecylalkohole		
3) Methyläthylcarbinol			137°	59° {210°}	Octadecylalkohole		
4) Trimethylcarbinol	8	8	131°	79°	Cerylalkohol		
Amylalkohole:			118°	85°	Myricylalkohol		
1) normaler A.							
2) Gährungs-A.							
3) Methylpropylcarbinol							
etc.							

Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

1) Das * giebt die Stellung des Hydroxyls an.
 2) { = unter 15 mm Druck; die Siedepunkte von C_6 an beziehen sich auf die normalen primären Alkohole (s. u.).

Uebersicht.



Constitution und Isomerien; Eintheilung der Alkohole.

Von C_3H_8O an sind die Alkohole vielfach in verschiedenen *isomeren* Modificationen bekannt; so giebt es zwei Propylalkohole, vier Butylalkohole, acht Amylalkohole etc.

Nur ein Theil dieser Alkohole ist durch Oxydation in *Säuren*, $C_nH_{2n}O_2$, mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* überführbar, wobei als Zwischenproducte *Aldehyde*, $C_nH_{2n}O$, entstehen. Man nennt solche Alkohole primäre: z. B. primärer Propylalkohol, primärer Butyl- und Isobutylalkohol etc.

Eine andere Classe von Alkoholen ist *nicht* zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen oxydirbar, vielmehr entstehen bei der Oxydation zunächst, durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff, *Ketone*, $C_nH_{2n}O$, z. B. aus Isopropylalkohol Aceton, C_3H_6O . Solche Alkohole heissen secundäre: z. B. secundärer Butylalkohol. Durch weitere Oxydation geben die Ketone zwar Säuren, aber *nicht von gleichem*, sondern stets von *geringerem Kohlenstoffatomgehalt*, also unter Zerfall der Kohlenstoffkette.

Die dritte Classe von Alkoholen endlich, die *tertiären*, z. B. tertiärer Butylalkohol, vermögen durch Oxydation weder Aldehyde, noch Ketone, noch Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen zu bilden. Auch die *tertiären Alkohole* sind indessen zu *Ketonen oder Säuren*, aber *nur* zu solchen von *geringerem Kohlenstoffatomgehalt*, oxydirbar.

Constitution der Alkohole. In den einwerthigen Alkoholen spielt ein Wasserstoffatom eine andere Rolle, als die anderen. So ist es ersetzbar gegen Metalle (K, Na), und gegen Säureradicale; es tritt bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff zugleich mit dem Sauerstoffatom (als Wasser) aus, während die anderen Wasserstoffatome unangegriffen bleiben etc. Man nennt dieses Wasserstoffatom, welches auch schon in der Typentheorie (s. S. 14) von den anderen unterschieden wurde, das *typische oder extraradicale Wasserstoffatom*. Es ist *nicht direct*, sondern durch *Vermittelung* des *Sauerstoffs* an Kohlenstoff gebunden, was auch daraus hervorgeht, dass die Alkohole aus den Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Kohlenwasserstoffe darstellbar sind (s. S. 84). Dies ist für den Aethylalkohol bereits S. 18 genauer dargelegt worden.

Die Alkohole enthalten folglich ein Hydroxyl, OH, und somit ist ihre allgemeine Constitutionsformel $(C_nH_{2n+1}) \cdot OH$.

Der Theorie nach kann nun dieses Hydroxyl in einem Kohlenwasserstoffe entweder an die Stelle eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe treten: alsdann entsteht ein Alkohol, der die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (Kohlenstoff einmal an anderen Kohlenstoff gebunden) enthält, z. B. $\text{CH}_3-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Oder es kann ein Wasserstoffatom einer Methylengruppe $=\text{CH}_2$ ersetzt werden gegen Hydroxyl, so dass die entstehenden Verbindungen die Atomgruppe $=\text{CH} \cdot \text{OH}$ (Kohlenstoff zweimal an andere Kohlenstoffatome gebunden) besitzen. Endlich ist es möglich, dass in den Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette der Wasserstoff einer Methingruppe $\equiv\text{CH}$ (S. 29) ersetzt wird gegen Hydroxyl; die so entstehenden Verbindungen enthalten alsdann die Gruppe $\equiv\text{C} \cdot \text{OH}$, in welcher der Kohlenstoff mit seinen übrigen drei Affinitäten an andere Kohlenstoffatome gebunden ist.

Nun sieht man leicht, dass eine Gruppe $-\text{C} \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{O} \cdot \text{H} \end{matrix}$ durch weitere Einführung von Sauerstoff schliesslich in die Gruppe $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{H} \end{matrix}$ übergehen kann. Diese letztere Gruppe, *Carboxyl* genannt, ist nun in den durch Oxydation der primären Alkohole entstehenden Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, gleich $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wie später nachzuweisen, enthalten.

Folglich sind es die primären Alkohole, in denen die Atomgruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ enthalten ist.

Die Gruppe $\text{CH} \cdot \text{OH}$ kann durch weitere Einführung von Sauerstoff in die Gruppe $=\text{C}=\text{O}$ (gleich $=\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ minus H_2O) übergehen, welche Atomgruppierung den Ketonen (s. d.) eigenenthümlich ist. Eine weitere Einführung von Sauerstoff resp. Hydroxyl, wodurch Säuren (Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{OH}$) entstehen würden, ist in diesem Falle, da Kohlenstoff vierwerthig, *nicht* ohne Sprengung von Kohlenstoffbindungen, d. i. Kohlenstoffabspaltung, möglich. Da es nun die secundären Alkohole sind, welche durch Oxydation Ketone, aber keine Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen liefern, so kommt die Gruppe $=\text{CH} \cdot \text{OH}$ den secundären Alkoholen zu.

Die Atomgruppierung $\equiv\text{C} \cdot \text{OH}$ endlich enthält schon das Maximum von Sauerstoff, welches von einem Kohlenstoffatom, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, gebunden

werden kann. Eine diese Atomgruppe enthaltende Verbindung kann also durch Oxydation nicht in Aldehyde, Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül übergehen. Wenn dennoch durch Oxydation zu der Gruppe $\equiv\text{C}.\text{OH}$ weiterer Sauerstoff hinzugeführt wird, so kann dieses wieder nur dadurch geschehen, dass die Bindung eines anderen Kohlenstoffatoms gelöst, dass also die Kohlenstoffkette gesprengt wird, wodurch dann zwar Säuren (resp. Ketone) entstehen können, aber nicht mehr solche mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül. Da dies das Verhalten der tertiären Alkohole ist, so kommt ihnen die Gruppe $\equiv\text{C}.\text{OH}$ zu.

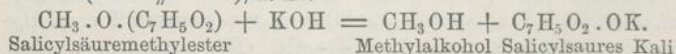
So findet die Existenz der drei Classen von Alkoholen durch die Theorie ihre befriedigendste Erklärung.

Die secundären und tertiären Alkohole sind von *Kolbe* (1864) schon theoretisch vorausgesehen worden. (Ann. 132, 102.)

Unter den isomeren Alkoholen besitzen die primären den höchsten, die tertiären den niedrigsten Siedepunkt. Bei ihren Estern wiederholt sich diese Regelmässigkeit. Die tertiären haben unter ihren Isomeren den höchsten Schmelzpunkt und sind daher früher fest.

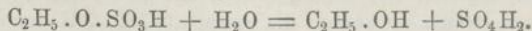
Vorkommen. Verschiedene Alkohole sind in der Natur beobachtet worden, und zwar gebunden an organische Säuren als Ester, in ätherischen Oelen und Wachsorten; so der Methylalkohol, Aethylalkohol (diese auch frei), Butylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, ferner die Alkohole mit 16, 27 und 30 Kohlenstoffatomen.

Bildungsweisen. I. Allgemeine. 1. Aus den Estern durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, oder durch Ueberhitzen mit Wasser (siehe „Ester“), z. B.:



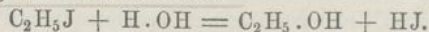
Man bezeichnet diese Reaction als „*Verseifung*“ oder „*Hydrolyse*“.

Einige Ester, so z. B. Aethylschwefelsäure, zerfallen schon beim Erwärmen mit Wasser:



2. Aus den *Halogenverbindungen*, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$:

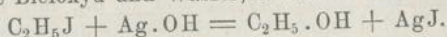
a) Durch Erwärmen derselben (besonders der Jodide) mit überschüssigem Wasser auf 100° :



Tertiäre Jodide setzen sich schon in der Kälte um.

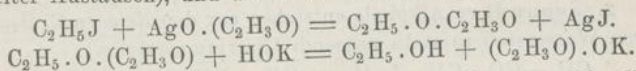
Bei Anwendung von wenig Wasser tritt ein Gleichgewichtszustand ein (S. 70).

b) Häufig durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd, welches hier wie das unbekannte Hydrat AgOH reagirt, oder durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser, z. B.:



Die Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ können auch als *Halogenwasserstoffester der Alkohole* bezeichnet werden (s. Ester). Bildungsweise 2. fällt daher eigentlich mit 1. zusammen.

c) Durch Erhitzen mit Silberacetat oder Kaliumacetat wird zunächst ein Essigsäure-Ester des betr. Alkohols dargestellt (doppelter Austausch), und dieser dann verseift, z. B.



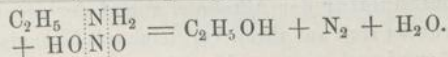
3. Aus den *Paraffinen* und *Olefinen*, indem man dieselben zunächst in Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ überführt (s. 2.).

Da die aus den Olefinen erhaltenen Halogenverbindungen ihr Halogen an demjenigen Kohlenstoffatome enthalten, welches die geringste Zahl von Wasserstoffatomen gebunden hält (s. S. 70), so sind die daraus darstellbaren Alkohole von C_3 an secundäre oder tertiäre.

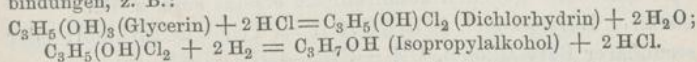
4. Aus *Kohlenhydraten* (Traubenzucker) durch Gährung mittelst Hefepilzen entstehen die Alkohole mit 2, 3, 4 und 5 (unter Umständen auch mit 6) Kohlenstoffatomen; s. S. 89.

4a. Aus Glycerin wie aus Kohlenhydraten entstehen ferner durch Schizomyceten-Gährung Alkohole mit 2, 3 und 4 Kohlenstoffatomen (*Fitz*).

5. Aus primären *Aminen* entstehen durch Behandeln mit salpetriger Säure¹⁾ die Salpetrigsäure-Ester der Alkohole:



6. Aus *mehrwertigen Alkoholen* durch partielle Einwirkung von Halogenwasserstoff und Rückwärtssubstitution der entstehenden Verbindungen, z. B.:



II. *Specielle Bildungsweisen.* 1. *Primäre Alkohole* entstehen aus den *Aldehyden* $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ durch Reduction mit Natrium-

¹⁾ Der Bequemlichkeit wegen wird statt $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ die Formel des hypothetischen Salpetrigsäurehydrats, $\text{NO}_2\text{H} = \text{NO} \cdot \text{OH}$, verwendet.

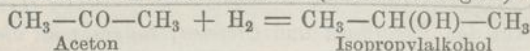
amalgam und sehr verdünnter Schwefelsäure (*Wurtz*); oder durch Eisessig und Zinkstaub (wobei die Essigsäureester der Alkohole entstehen); so z. B.: $C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$.

1a. Desgleichen bilden sich primäre Alkohole aus Säuren durch Behandlung ihrer Anhydride (s. d.), oder eines Gemisches des Anhydrids mit einem Säurechlorid (s. d.), mit nascirendem Wasserstoff; hierbei entsteht der Säureester des Alkohols.

In gewissen Fällen (siehe Gluconsäure) können Säuren auch direct durch Natriumamalgam zu Alkoholen reducirt werden (*E. Fischer*).

Da die Säuren (s. d.) ihrerseits synthetisch aus um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholen dargestellt werden können, so sind hierdurch aus diesen auch kohlenstoffreichere Alkohole synthetisch erhaltbar (*Lieben und Rossi*).

2. Secundäre Alkohole entstehen aus den *Ketonen* $C_nH_{2n}O$ durch Wasserstoff in statu nascendi (Natriumamalgam):



Als Nebenproducte entstehen Pinakone (s. *Ketone*).

3. Secundäre Alkohole entstehen ferner durch Einwirkung von *Aldehyden* auf *Zinkmethyl* oder *Zinkäthyl*.

3a. Auch aus Ameisensäureäthylester bilden sich durch Behandeln mit Zinkalkyl secundäre Alkohole.

4. Tertiäre Alkohole bilden sich bei längerer Einwirkung von *Zinkmethyl* oder -äthyl (2 Moleküle) auf *Säurechloride* und Zersetzen des entstehenden Productes mit Wasser (*Butlerow*).

Bei kürzerer Einwirkung entstehen nicht Alkohole, sondern Ketone.

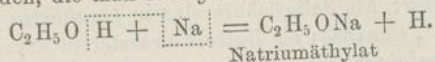
5. Durch Anlagerung von Wasser an Olefine entstehen zuweilen secundäre oder tertiäre Alkohole direct (oder durch Vermittlung von Chlorzink, B. 25, R. 864); z. B. $(CH_3)_3C.OH$ aus Isobutylene.

Die Nomenclatur der Alkohole, zumal der secundären und tertiären, gründet sich auf ihren Vergleich mit Methylalkohol, den man auch Carbinol nennt. Man betrachtet sie als Carbinol, $CH_3.OH$, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methyls ganz oder theilweise gegen Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.: tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3C.OH = \text{Trimethylcarbinol}$; oder secundärer Butylalkohol, $CH_3-CH_2-CH(OH)CH_3 = CH(OH)(CH_3)(C_2H_5) = \text{Methyläthylcarbinol}$.

Der „o. N.“ (S. 27) der Alkohole endigt auf „ol“.

Verhalten der Alkohole. 1. Der typische Wasserstoff (S. 82) ist durch *Metalle vertretbar*, z. B. direct durch Kalium

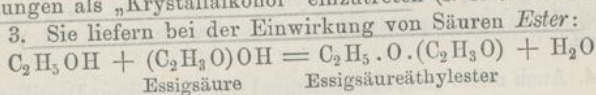
oder Natriummetall, welche unter Wasserstoffentwicklung Substanzen bilden, die man *Methylate* etc. (Alkoholate) nennt:



Dieselben zersetzen sich mit Wasser wieder in den Alkohol und Alkali (s. S. 92).

Primäre und sekundäre Alkohole verbinden sich bei 130° mit Baryt oder Kalk zu Alkoholaten (tertiäre nicht). Mit Chlorcalcium entstehen krystallisirte Verbindungen, so dass es nicht zum Trocknen der Alkohole dienen kann; erstere werden durch Wasser wieder zersetzt.

2. Sie vermögen in die Zusammensetzung mancher Verbindungen als „Krystallalkohol“ einzutreten (s. S. 88 und 92).



(s. S. 79 und 84).

Unter diesen Estern sind besonders diejenigen der Benzoësäure (s. d.) geeignet zur Abscheidung und Erkennung von Alkoholen.

4. Durch wasserentziehende Mittel liefern sie *Olefine*.

5. Mit Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor entstehen Monosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 70).

6. Verhalten der primären, secundären und tertiären Alkohole bei der Oxydation: s. S. 83 ff.

Bei der Oxydation des Methylalkohols entsteht statt Ameisensäure wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit meist Kohlensäure.

6a. Höhere primäre Alkohole gehen durch Erhitzen mit Natronkalk in die zugehörigen Säuren über.

7. Halogene substituieren nicht (s. o.), sondern oxydiren.

Als substituirte einwerthige Alkohole erscheinen gewisse Halogenwasserstoffester mehrwerthiger Alkohole, z. B. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, Aethylenchlorhydrin, = Monochlor-Aethylalkohol; $\text{Cl}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, Chlor-methylalkohol (siehe bei Formaldehyd).

8. Die primären, secundären und tertiären Alkohole lassen sich ferner durch das Verhalten der aus ihren Jodiden mit Silbernitrit gebildeten Nitroverbindungen (s. d.) unterscheiden (V. Meyer).

Sie unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwertes der Esterification, z. B. mit Essigsäure.

Methylalkohol.

Methylalkohol (Methanol), *Holzgeist*, $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Entdeckt im Holztheer 1661 von Boyle, als verschieden erkannt vom Alkohol 1812

von *Philips Taylor*. Seine Zusammensetzung wurde erkannt 1834 von *Dumas* und *Péligot*. Name von *méiv*, Wein, und *ύλν*, Holz.

Vorkommen: Als Salicylsäureester in *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl, Canada); als Buttersäureester in unreifen Samen von *Heracleum giganteum*.

Bildung: 1. aus Methan (*Berthelot*) durch Chlorirung und Verseifung des entstandenen Chlormethyls.

2. Aus Methyljodid und Wasser (s. oben).

3. Durch trockene Destillation des Holzes.

Bei derselben bilden sich ausser Holzkohle:

a) Gase: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , C_4H_8 , CO , CO_2 , H_2 etc.

b) Eine wässrige Flüssigkeit, „Holzessig“, enthaltend: CH_4O , Essigsäure, Aceton, Essigsäuremethylester, Allylalkohol etc.

c) Holztheer, enthaltend Paraffine, Naphtalin, Phenol, Guajacole etc.

4. Auch aus Vinasse (Schlempe) durch trockene Destillation.

Darstellung: aus dem Holzessig (s. o.) durch wiederholte partielle Destillation desselben nach vorherigem Neutralisiren. *Reinigung* vermittelt der bei 100° beständigen Chlorcalciumverbindung (s. u.), oder besser durch Ueberführung in den Oxalsäure- oder Benzoësäureester, die leicht zu reinigen und wieder zu verseifen sind.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 66° . Specifisches Gewicht etwa 0,8. Das Handelsproduct enthält gewöhnlich Aceton. Brennt mit nicht leuchtender Flamme. Löst Fette, Oele etc. Wirkt berauschend wie Aethylalkohol. Tritt wie dieser als „Krystallalkohol“ in die Zusammensetzung von Verbindungen ein, wie: $\text{BaO} + 2\text{CH}_4\text{O}$; $\text{MgCl}_2 + 6\text{CH}_4\text{O}$; $\text{CaCl}_2 + 4\text{CH}_4\text{O}$ (sechseitige Tafeln). Ist leicht oxydirbar zu Formaldehyd und Ameisensäure; zu letzterer auch durch Erhitzen mit Natronkalk. Metallisches Kalium bildet krystallisirtes $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OH}$. Er löst, wenn wasserfrei, geblühtes Kupfersulfat mit blaigrüner Farbe. Ueber erhitzten Zinkstaub destillirt, liefert er fast glatt Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Verwendung. Zu Theerfarben (auch in Form seiner Derivate CH_3J , CH_3Cl); zu Politur, Firnissen, *Wickersheimer's* Flüssigkeit (Conservierungsmittel); zum „Denaturiren“ des Alkohols etc.

Kaliummethylat, $\text{CH}_3\text{.OK}$. Weisses, krystallinisches Pulver.

Aethylalkohol.

Aethylalkohol (Aethanol), *Weingeist*, $C_2H_5 \cdot OH$.

Schon im Alterthum waren weingeisthaltige Lösungen bekannt, und auch früh die Verstärkung derselben durch Entwässerung mittelst Kaliumcarbonat oder Destillation. Erwähnt als „Alkohol“ findet er sich im 16. Jahrhundert. *Lavoisier* erkannte die qualitative, *Saussure* 1808 die quantitative Zusammensetzung des Alkohols.

Vorkommen. Der Alkohol ist nur ganz vereinzelt, als Buttersäureester, im Pflanzenreich, verschiedentlich aber im Thierreich aufgefunden worden, z. B. im diabetischen Harn. Kleine Mengen finden sich auch im Steinkohlentheer, Thieröl, Holzgeist, Brod etc.

Bildung. 1. Aus Aethan durch Ueberführen in Chloräthyl und Verseifung des letzteren.

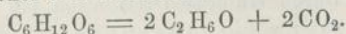
2. Aus Aethylen durch Vereinigung mit concentrirter Schwefelsäure und Verseifung der zunächst gebildeten Aethylschwefelsäure (s. S. 56 und 84; *Faraday*, von *Berthelot* 1855 bestätigt).

3. Aus Aldehyd durch Reduction (*Wurtz*, A. 123).

4. *Darstellung durch geistige Gährung des Zuckers.* So entsteht Alkohol direct aus Trauben- und Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$, nach vorheriger Hydratisirung aus Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, oder Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_x$, s. u.; direct aus Malzzucker.

Gährungen sind gewisse langsame, in der Regel unter Gasentwicklung und Selbsterwärmung vor sich gehende Zersetzungsprocesse organischer Substanzen, welche durch Mikroorganismen hervorgerufen werden. Die *geistige*, d. h. die zu Weingeist führende Gährung des Zuckers wird bewirkt durch die Arten der Gattung *Saccharomyces*, die Hefepilze, welche mikroskopisch kleine, länglich runde, sich durch Sprossung vermehrende Zellen bilden. Dieselben bedürfen als Pflanzen zum Wachstum unorganischer Nährsalze, als nicht assimilirende Pilze hingegen keiner Kohlensäure.

Bei der geistigen Gährung zerfallen 94 bis 95 Proc. des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure:



Ständige Nebenproducte sind Glycerin, $C_3H_5O_3$, 2,5 bis 3,6 Proc., und Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, 0,4 bis 0,7 Proc. Zu diesen kommen meist höhere Homologe des Alkohols, das sog. Fuselöl, dessen Entstehung auf die Anwesenheit fremder Mikroorganismen zurückzuführen ist.

Der Hauptbestandtheil des Fuselöls ist der Gährungsamylalkohol, $C_5H_{11} \cdot OH$ (Isobutylcarbinol); ferner sind darin nachgewiesen worden: die beiden Propylalkohole (hauptsächlich Iso-), Normal-, Iso- und Tertiär-Butylalkohol, activer Amylalkohol (Methyläthylcarbinol),

1834

bens
men

und

etc.
4,0,

aja-

ion.

olte

ren.

um-

cal-

der

36°.

ge-

öst

ritt

von

Cl₂

m-

mit

+

nit

ert

ate

on-

er.

sowie gelegentlich höhere Homologe und Ester. Ihre Trennung ist durch die Bromwasserstoffester bewirkt worden.

Bedingungen der Gährung. Die Gährung ist an die Temperaturgrenzen von 3° bis 35° gebunden und verläuft am besten bei 25° bis 30° . Zu starke Concentration der Zuckermenge, ferner Zusatz kleiner Mengen von Salicylsäure, Phenol, Sublimat u. s. f. verhindert dieselbe; Gegenwart von Luft ist unnöthig, aber günstig. Die Hefe verliert ihre Wirksamkeit durch alle ihre Lebensfähigkeit zerstörenden Eingriffe, also durch Erhitzen mit Wasser auf 60° , durch Behandeln mit Alkohol, Säuren, Alkalien.

Als Materialien zur Darstellung von Alkohol resp. von alkoholhaltigen Flüssigkeiten dienen:

a) Traubenzucker, Fruchtzucker, also Trauben, reife Früchte, zu Wein, Champagner etc.; b) Rohrzucker oder Rübenzucker, zu Branntwein, desgleichen die Melasse (s. Zucker); ferner Milchzucker (aus der Stutenmilch, zu Kefir); c) die Stärke des Getreides (zu Bier, Kornbranntwein) und der Kartoffeln (zu Kartoffelbranntwein). Die Stärke wird zunächst unter dem Einflusse eines Enzyms, der Diastase (s. d.) in Malzzucker und Dextrin, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker (Kartoffelzucker) und Dextrin übergeführt. Die gebildeten Zuckerarten werden dann vergohren.

Ein mittlerer Wein enthält $8\frac{1}{2}$ bis 10 Proc., Portwein 15 Proc., Sherry bis 21 Proc. Alkohol. Im Champagner sind etwa 8 bis 9 Proc., im Bier durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. Alkohol enthalten.

Die diversen Branntweinsorten, durch „Brennen“, d. h. Destilliren gegohrener Flüssigkeiten gewonnen, enthalten etwa 30 bis 40 Proc. Alkohol (Cognac selbst über 50 Proc.).

Reinigung. Durch einfache Destillation ist es schwer, den Alkohol vom Wasser völlig zu trennen, da die Siedepunkte nur 22° aus einander liegen. Selbst bei öfterer Rectification bleiben die Destillate noch wasserhaltig (Spiritus). Desgleichen sind die höheren Homologen (Fuselöl) so schwer zu entfernen.

In der Technik gelangt man zu einer vortrefflichen Trennung durch „Dephlegmatoren“ und „Rectificatoren“ (Colonnenapparate). Dies sind Apparate, welche auf dem Princip der partiellen Verflüchtigung und partiellen Abkühlung der Dämpfe basiren (Adam und Berard; vervollkommenet von Savalle, Pistorius, Coffey u. A.). So erhält man einen 98- bis 99-procentigen Alkohol.

Theil
freies
Menge
fache
lich
holte
oder
Trüb
Alko
wass

halti
entf

53,9
100
geis
dere
„Al
(mi

sch
pur

—

ten

jed

Wa

mit

wir

Sch

na

Ve

Me

zu

zu

mi

du

Einem wasserhaltigen Alkohol entzieht man den grösseren Theil des Wassers durch geglühtes Kaliumcarbonat oder wasserfreie Kupfersulfat; dann durch Destilliren über Kalk; die letzten Mengen durch Einwirkung von Baryumoxyd, oder durch mehrfaches Behandeln mit (einer zur Wegnahme allen Wassers anfänglich ungenügenden Menge von) metallischem Natrium, und wiederholtes Destilliren. Ein wasserhaltiger Alkohol giebt, mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff oder flüssigem Paraffinöl gemischt, eine Trübung; mit einer Auflösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol einen weissen Niederschlag von Baryumhydroxyd. Der wasserfreie Alkohol heisst *absoluter Alkohol*.

Aus einer auf 30 Proc. mit Wasser verdünnten Lösung fuselhaltigen Sprits lässt sich das Fuselöl durch Extraction mit Chloroform entfernen.

Beim Mischen von Alkohol mit Wasser tritt Contraction ein: 53,9 Thle. Alkohol + 49,8 Thle. Wasser geben statt 103,7 Thle. 100 Thle. Weingeist. Man kann den Alkoholgehalt eines Weingeistes entweder aus seinem specifischen Gewicht mittelst besonderer Tabellen, oder durch besonders construirte Aräometer, „Alkoholometer“, oder durch Ermittlung der Dampfspannung (mittelst *Geissler's* „Vaporimeter“) bestimmen.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem charakteristischem, nicht fuseligem Geruche. Siedepunkt + 78,3°, oder 13° bei 21 mm Druck. Erstarrt bei - 130,5°. Spec. Gew. bei 15° 0,79. Brennt mit kaum leuchtender Flamme. Ist äusserst hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, desgleichen mit Aether. Bildet mit Wasser mehrere Kryohydrate. Ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, wie Harze, Oele, und wird daher im Laboratorium viel verwendet; löst auch etwas Schwefel, Phosphor etc. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure je nach den Bedingungen Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Verhalten gegen Salzsäure etc. s. S. 70. Diffundirt durch poröse Membranen schneller als Wasser. Coagulirt Albuminate. Dient zur Conservirung anatomischer Präparate.

Alkohol ist sehr leicht oxydirbar, zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft bei Vermittelung fein vertheilten Platins oder in verdünnten Lösungen durch die Einwirkung von Mikroorganismen. So werden Bier und

Wein sauer, Weingeist selbst aber nicht. Kaliumbichromat oder Braunstein und Schwefelsäure oxydiren zunächst zu Aldehyd. Rothe, rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein, unter Bildung von rothen Dämpfen, Aldehyd, Aethylnitrit, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure; in verdünnter Lösung entsteht Glycolsäure; doch kann farblose, concentrirte Salpetersäure ohne Oxydation Aethylnitrat bilden. Auch durch Einfluss von Alkali tritt langsame Oxydation an der Luft ein; so bräunen sich alkoholische Kali- oder Natronlösungen bald unter Bildung von Aldehydharz, welches aus zunächst gebildetem Aldehyd durch Alkali entsteht. Alkoholisches Kali wirkt daher öfters als Reductionsmittel, z. B. auf aromatische Nitroverbindungen (s. d.). — Chlor liefert unter intermediärer Bildung von wahrscheinlich Monochloralkohol, $\text{CH}_3\text{—CHCl(OH)}$, Acetaldehyd (s. d.), und Chlorsubstitutionsproducten des Aethyläthers und des Acetals schliesslich Chloralhydrat und -alkoholat neben Trichloracetal. Gechlorte Alkohole sind nur indirect darstellbar (vgl. S. 87, 7). Brom wirkt ähnlich wie Chlor. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren entstehen H , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , C_{10}H_8 , CO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ etc.

In geringer Menge genossen, wirkt Alkohol anregend und die Verdauung befördernd, in grösserer Menge berauschend; absoluter Alkohol ist giftig und führt, in die Venen gespritzt, raschen Tod herbei.

Nachweis von Alkohol. 1. Durch die Jodoformreaction (s. Jodoform), welche noch 1 Thl. in 2000 Thln. Wasser zu erkennen gestattet.

2. Durch Benzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COCl}$, welches mit Alkohol den charakteristisch riechenden Benzoësäureäthylester erzeugt.

Von Verbindungen mit Krystallalkohol seien erwähnt: $\text{KOH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{LiCl} + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{MgCl}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ etc.

Von Alkoholaten ist besonders wichtig das

Natriumäthylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.ONa}$, welches durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entsteht. Die zunächst erhaltenen Krystalle von $\text{C}_2\text{H}_5\text{.ONa} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ verlieren bei 200° den Krystallalkohol und werden zu einem weissen Pulver von $\text{C}_2\text{H}_5\text{.ONa}$. Das Natriumäthylat ist zu Synthesen sehr wichtig. Es kann oft in alkoholischer Lösung verwendet werden,

Propylalkohole, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

1. Normaler Propylalkohol (Propanol.1), Aethylcarbinol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$, (*Chancel* 1853), wird aus Fuselöl ver-

mittelst seines Bromwasserstoffesters (*Fittig*), oder auch direct durch Fractioniren dargestellt. Aus Propionaldehyd und Propionsäureanhydrid hat man ihn durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen (*Rossi*). Ist eine angenehm geistig riechende Flüssigkeit, die 19° höher als Aethylalkohol siedet und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist. Wird durch Chlorcalcium etc. ausgesalzen. Oxydation giebt Propionsäure. Die *Constitution* folgt aus derjenigen der Propionsäure (s. d.), und deren Darstellbarkeit aus Aethylalkohol.

2. **Secundärer Propylalkohol** (Propanol.2), *Isopropylalkohol*, *Dimethylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}.\text{OH}$ (*Berthelot* 1855). Wurde zuerst für primär gehalten. Man erhält ihn aus Isopropyljodid und somit Glycerin nach Bildungsweise I, 2. a) und I, 2. b) sowie aus Aceton durch Natriumamalgam nach II, 2. (*Friedel* 1862). Er entsteht eigenthümlicher Weise auch aus normalem Propylamin nach I, 5. statt des normalen Alkohols, wegen intermediärer Bildung von Propylen. Farblose Flüssigkeit. Siedet etwa 15° niedriger als sein Isomeres, und ist wie dieses aus der wässerigen Lösung „aussalzbar“. Giebt bei der Oxydation Aceton. Die *Constitution* des Isopropylalkohols folgt aus seiner Bildung aus Aceton, dessen Constitution $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ ist.

Butylalkohole, $\text{C}_4\text{H}_9.\text{OH}$.

Die vier nach der Theorie möglichen Isomeren existiren.

1. **Normalbutylalkohol**, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2.\text{OH}$ (Butanol.1). Im Fuselöl enthalten; entsteht zumal bei Weinhefe-gährung. Aus Glycerin durch Schizomycetengährung (*Fitz*) relativ leicht darstellbar. Synthetisch aus Butylaldehyd, Buttersäure oder Butyrylchlorid nach II, 1. und 1^a. erhalten (*Lieben* und *Rossi* 1869). Siedet 19° höher als normaler Propylalkohol. Sein Geruch ist eigenthümlich, zum Husten reizend. Mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältniss mischbar; 1 Vol. löst sich in 12 Vol. Wasser bei 22°. Aussalzbar. Giebt bei der Oxydation Normal-Buttersäure. Seine *Constitution* folgt aus seinen Beziehungen zu dieser Säure (s. d.) und deren Darstellbarkeit aus normalem Propylalkohol.

2. **Secundärer Butylalkohol** (Butanol.2), *Aethylmethylcarbinol*, *Butylenhydrat*, $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H}_3 \end{matrix} > \text{CH}.\text{OH} = \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$. Aus *Erythrit*, $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4$, und Jodwasserstoff, desgleichen aus Normalbutylen

und Jodwasserstoff, entsteht der Jodwasserstoffester (*de Luynes*), den man nach I, 2. verseift. Wird nach II, 3. aus Aldehyd und Zinkäthyl und nach II, 3. a) aus Ameisensäureester (*Saytzeff*) gewonnen. Stark riechende Flüssigkeit, welche etwa 18° niedriger als der normale Alkohol siedet. Seine Oxydation giebt Aethylmethylketon, $C_2H_5-CO-CH_3$. Hieraus folgt seine *Constitution*.

3. Isobutylalkohol (Methylpropanol. 1), Gährungsbutylalkohol, $(CH_3)_2=CH-CH_2.OH$, ist der wichtigste Butylalkohol. Er ist im Fuselöl (*Wurtz* 1852), zumal im Kartoffelfuselöl (Bierhefegährung) enthalten und daraus, am besten als Jodid, gewinnbar. Farblose Flüssigkeit von geistig-fuseligem, an wilden Jasmin erinnernden Geruch. Siedet etwa 8° niedriger als der normale Alkohol. Seine Oxydation giebt Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$. Hieraus folgt die *Constitution*.

4. Trimethylcarbinol (Methylpropanol. 2), tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3C.OH$ (*Butlerow* 1863). Ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten. Bildung z. B. nach II, 4.; einfacher aus Isobutylem (aus Isobutylalkohol), durch Wasseranlagerung mittelst 75-procentiger Schwefelsäure, siehe II, 5. Rhombische Prismen oder Tafeln. Geruch geistig und campherartig. Schmelzpunkt 25,5°; Siedepunkt 33° niedriger als der des normalen Alkohols. Oxydation giebt Aceton, Essigsäure, Kohlensäure. Seine Constitution folgt z. B. aus Bildungsweise II, 4., sowie aus derjenigen des tertiären Butyljodids (S. 51 und 74).

Amylalkohole, $C_5H_{11}.OH$.

Die Theorie lässt acht *Isomere* voraussehen, vier primäre, drei secundäre und einen tertiären; alle acht sind bekannt.

Primärer normaler Amylalkohol (Pentanol. 1), $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2.OH$, dargestellt aus Normalvaleraldehyd (*Lieben-Rossi*) und aus Normalpentan (durch Ueberführung in $C_5H_{11}Cl$ etc.).

Isobutylcarbinol (Methyl. 3. butanol. 1), (*Erlenmeyer*), $(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2.OH$, welches auch in der Natur im Römisch Kamillenöl sich findet, bildet den Hauptbestandtheil des „*Gährungsamylalkohols*“, den schon *Scheele* kannte. Er wurde synthetisch 1876 aus Isobutylalkohol nach der Methode *Lieben-Rossi* dargestellt. S.-P. 131°; Sm.-P. — 134°. Hat fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; ist giftig und veranlasst die schwere toxische Nachwirkung des Branntweinrausches.

Methyläthylcarbincarbinol (Methyl. 2. butanol. 1), activer Amylalkohol, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \begin{matrix} > \\ > \end{matrix} \begin{matrix} (2) \\ (1) \end{matrix} CH-CH_2.OH$ (*Pasteur* 1855), ist im Gäh-

rungs-Amylalkohol mit enthalten. Lenkt die Polarisationsene des Lichtes nach links ab. Auch die zugehörigen Chloride, Bromide, Jodide, sowie die durch Oxydation entstehende Valeriansäure sind optisch activ (rechtsdrehend).

Die Wirkung auf das polarisirte Licht hängt zusammen mit dem Vorhandensein eines „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“, s. S. 40. Es existirt auch eine rechtsdrehende Modification dieses Alkohols, welche aus ihm durch Spaltpilzgährung (S. 39) entsteht, und deren Jodid linksdrehend ist.

Amylenhydrat (Methyl.2. butanol.2), *tertiärer Amylalkohol*, $\text{CH}_3 > \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, entsteht aus Amylen (S. 60) durch (indirecte) Vereinigung mit Wasser (mittelst Schwefelsäure, wodurch zunächst Amylschwefelsäure entsteht). Oelige Flüssigkeit von durchdringendem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Es wirkt als Hypnoticum.

Hexylalkohole, Caproylalkohole, $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{OH}$.

17 sind möglich, 11 bis jetzt bekannt.

Der normale primäre Hexylalkohol, aus normalem Hexan sowie aus Capronsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, erhalten, kommt in der Natur als Buttersäureester im flüchtigen Oele von *Heracleum sphondylium* vor.

Der (primäre) Gährungshexylalkohol aus dem Weintresterfuselöl ist mit vorigem isomer.

Höhere Alkohole.

Heptylalkohole, Oenanthylalkohol, $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$. 38 sind möglich, bis jetzt 13 oder 14 bekannt.

Der normale Octylalkohol, $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$, findet sich als Essigsäureester in *Heracleumarten* etc. (neben Hexylalkohol).

Normaler Decylalkohol, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, Dodecylalkohol, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$, Tetradecylalkohol, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$, Hexadecylalkohol, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$, Octadecylalkohol, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$, sind von *Krafft* (1881) aus den Aldehyden der entsprechenden Säuren durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen worden. Sie sind fest und paraffinähnlich.

Normaler Hexadecylalkohol, *Cetylalkohol, Aethyl*, bildet als *Palmitinsäurecetylesther* den Hauptbestandtheil des Wallrathes. Der käufliche Cetylalkohol enthält noch einen homologen Alkohol, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$.

Cerylalkohol, Cerotin, $\text{C}_{27}\text{H}_{55} \cdot \text{OH}$, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs.

Der *Melissylalkohol, Myricylalkohol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{61} \cdot \text{OH}$ oder $\text{C}_{31}\text{H}_{63} \cdot \text{OH}$, ist als Palmitinsäureester im Bienenwachs und im Carnaubawachs enthalten und aus letzterem am bequemsten darstellbar. — Alle diese Ester (Wachsarten) werden zur Gewinnung der Alkohole durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

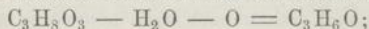
B. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_n H_{2n-1} . OH$.

Die hierhin gehörigen Substanzen sind den gesättigten Alkoholen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten, wie in ihren physicalischen Eigenschaften sehr ähnlich, von ihnen indessen scharf dadurch unterschieden, dass sie zwei Atome Wasserstoff oder Halogen, oder ein Molecül Halogenwasserstoff addiren können unter Bildung von gesättigten Alkoholen, resp. Mono- oder Di-halogensubstitutionsproducten derselben. Sie entsprechen also in diesem Verhalten den Olefinen $C_n H_{2n}$, so dass man in ihnen wie in diesen eine doppelte Kohlenstoffbindung anzunehmen hat. Man hat sie aufzufassen als Olefine, in welchen ein Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist.

Durch vorsichtige Oxydation können sie (von $C_3 H_5 . OH$ an) dreiwertige Alkohole liefern (B. 21, 3347).

Theoretisch ist die Existenz von Alkoholen, welche die *Oxy-methylengruppe* $CH(OH)$ an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden enthalten, vorauszusehen. Hierher gehört der Vinylalkohol (Aethenol), $CH_2=CH(OH)$, welcher sich im käuflichen Aether finden soll, aber noch nicht isolirt wurde (B. 22, 2863); Derivate sind bekannt. Bei Reactionen, nach denen man ihn erwartet hatte, entsteht der isomere Acetaldehyd, CH_3-CHO . Die Atomgruppierung $=C=CH.OH$ ist meist unbeständig und geht in die beständigere $=CH-CHO$ über, was durch Annahme einer Anlagerung und Wiederabspaltung von $H-OH$ zu erklären ist. Desgleichen erhält man z. B. statt der Atomgruppierung $CH_2=(COH)-CH_3$ (β -Allylalkohol) die Gruppierung $CH_3-CO-CH_3$ (Aceton). Umgekehrt ist hingegen aus Aceton und Natrium die Natriumverbindung des für sich unbekanntem β -Allylalkohols erhalten worden (A. 278, 116).

Allylalkohol (Propenol), $C_3 H_5 . OH$, $=CH_2-CH-CH_2.OH$ (*Cahours* und *Hofmann* 1856). Im rohen Holzgeiste (0,1 bis 0,2 Proc.) Bildung: 1) aus Allyljodid; 2) aus seinem Aldehyd, Acrolein (s. d.), durch Reduction; 3) aus Glycerin, $C_3 H_5(OH)_3$, beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Zusatz von etwas Salmiak auf 260°. Die Reaction erscheint als ein Reductionsprocess:

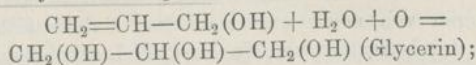


als Zwischenglied entsteht indess ein Ameisensäureester des Glycerins (s. Monoformin).

Der Allylalkohol ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit von fast demselben Siedepunkte (97°) wie N-Propylalkohol; er ist wie dieser mit Wasser mischbar. Nascirender Wasserstoff wird nicht direct addirt; hingegen Chlor oder Brom,

IV. Derivate der einwerthigen Alkohole. 97

Cyan, unterchlorige Säure u. s. f. Durch vorsichtige Oxydation wird er in Glycerin übergeführt:



durch anders geleitete Oxydation bildet er den Aldehyd (Acrolein) und die Säure (Acrylsäure) mit gleich viele Kohlenstoffatomen, ist also ein primärer Alkohol; daher obige *Constitutionsformel*.

Monobromallylalkohol, $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, entsteht aus Tribromhydrin durch successive Behandlung mit Kali und dann kohlen-saurem Kali. Flüssig, Siedepunkt 155°.

Von höheren Homologen sind verschiedene bekannt.

C. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\cdot\text{OH}$.

Diese Alkohole sind Derivate des Acetylen resp. seiner eigentlichen und uneigentlichen Homologen (welche letztere auch „Diölefine“ genannt werden). Sie zeigen daher ausser den all-gemeinen Eigenschaften der Alkohole diejenigen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und können 4 Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, resp. 2 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff etc. addiren. Soweit sie die Gruppe $-\text{C}\equiv\text{CH}$, s. S. 63, enthalten, liefern sie ferner mit ammoniakalischer Kupferoxydul- oder Silberlösung explosive Niederschläge (erstere z. B. gelb, letztere weiss), wie $\text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}(\text{OH})$, welche durch Säuren wieder rückwärts zersetzt werden.

Propargylalkohol (Propinol), $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, = $\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$, wird aus Monobromallylalkohol durch Abspaltung von Brom-wasserstoff mittelst Kali erhalten. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, etwas höher als Normalpropyl-alkohol siedend (114°). Addirt direct 4 Atome Brom.

Geraniol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (?), ein angenehm riechendes, aus Geraniumöl isolirbares Oel von S.-P. {121°} (17 mm), das durch Oxydation Citral giebt. Identisch (?) ist das im Rosenöl enthaltene Rhodinol.

Isomer und sehr ähnlich, aber keine primären Alkohole, sind d- und l-Linalool, aus Linaloearten.

IV. Derivate der Alkohole.

Dieselben zerfallen in sechs Abtheilungen: 1. Aether; 2. Thio-derivate; 3. Säurederivate; 4. Stickstoffbasen; 5. Phosphor- etc.-basen; 6. Organometalle.

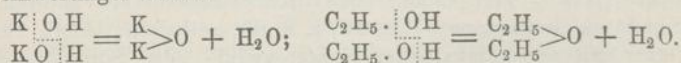
Berthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

A. Eigentliche Aether (alkoholische Aether).

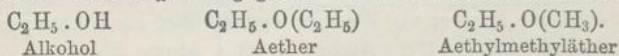
Unter Aethern der (einwerthigen) Alkohole versteht man Verbindungen von neutralem Charakter, welche sich von den Alkoholen durch Austritt von Wasser (2 Mol. Alkohol minus 1 Mol. Wasser) ableiten, aus ihnen häufig durch Erhitzen mit Schwefelsäure darstellbar sind und sich von ihnen dadurch unterscheiden, dass sie sich nicht wie jene mit Säuren unter Esterbildung vereinigen, dass sie durch Halogene substituirt, nicht oxydirt werden etc. — Nur das niedrigste Glied der Reihe ist gasförmig, die meisten sind flüssig, die hochmolecularen feste Körper. Die flüchtigeren Aether sind durch einen charakteristischen, „ätherischen“ Geruch ausgezeichnet, der bei den hochmolecularen Gliedern verschwindet.

In den Aethern spielt, im Gegensatz zu den Alkoholen, *kein Wasserstoffatom eine andere Rolle wie die anderen*; metallisches Natrium wirkt daher auf sie nicht ein (s. S. 18).

Constitution. Man kann die Aether als die *Anhydride* der einwerthigen *Alkohole* betrachten, analog den Anhydriden einwerthiger Basen:



Entsprechend dieser Auffassung können sie rückwärts in Alkohole verwandelt werden (s. u.). — Man kann sie auch als *Oxyde* der *Alkoholradicale* bezeichnen, z. B.: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Aethyl-oxyd. Endlich kann man sie als Alkohole betrachten, deren *typisches Wasserstoffatom* gegen ein *Alkoholradical* ersetzt ist:

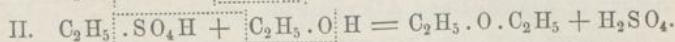
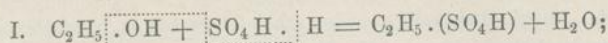


Die in ihnen enthaltenen Alkoholradicale können entweder beide gleich sein, z. B. im gewöhnlichen Aether und im Methyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, man nennt die Aether alsdann „einfache Aether“, oder die Radicale sind verschieden, z. B. im „Aethylmethyläther“ (s. oben), die Aether heissen dann „gemischte“ oder „intermediäre“.

Man bezeichnet auch häufig die zusammengesetzten Ester der Säuren als „Aether“, z. B. „Essigäther“ gleich Aethylacetat (s. d.); der Name „Ester“ ist für letztere vorzuziehen.

Aether tertiärer Alkohole sind nicht bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch Erhitzen der *Alkohole*, $C_nH_{2n+1}.OH$, mit Schwefelsäure. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, z. B. für Aethyläther folgendermaassen:



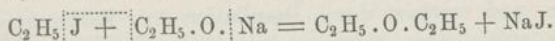
Nach I. entsteht eine Aetherschwefelsäure (s. d.), welche mit weiterem Alkohol erhitzt nach II. Aether bildet und Schwefelsäure regenerirt. Letztere kann daher erneut wirken und so grössere nachfliessende Mengen Alkohol in Aether und Wasser verwandeln.

Dieser Process ist theoretisch continuirlich, praktisch aber durch Nebenreactionen (Bildung von schwefliger Säure etc.) begrenzt.

Die Methode eignet sich nur für primäre Alkohole; secundäre und tertiäre geben zu leicht Olefine.

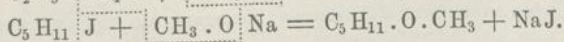
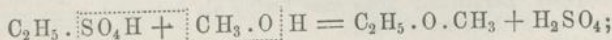
Aehnlich wie Schwefelsäure wirken auch Halogenwasserstoffsäuren u. a. S.; so entsteht Aether durch Erhitzen von Alkohol mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180° . Zwischenproduct ist Chloräthyl, welches nach der folgenden Bildungsweise (2.) auf Alkohol einwirkt. — Beim Erhitzen von Alkohol mit Salzsäure tritt daher zwischen Alkohol, Aether, Chloräthyl, Salzsäure und Wasser ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem von jedem der Producte in der Zeiteinheit gleich viele Molecüle gebildet wie zerlegt werden.

2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Natriumäthylat* (-alkylat), oder auch auf alkoholisches Kali:



3. Aus *Halogenalkyl* und trockenem *Silberoxyd*, Ag_2O (auch HgO , Na_2O): $2C_2H_5J + Ag_2O = C_2H_5.O.C_2H_5 + 2AgJ$.

Nach Bildungsweise 1. und 2. können sowohl einfache als gemischte Aether entstehen, z. B.:

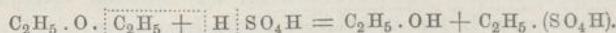


Verhalten. 1. Die Aether sind sehr beständig: Ammoniak, Alkalien, verdünnte Säuren, Natrium (s. o.) wirken nicht ein, auch Phosphorpentachlorid in der Kälte nicht.

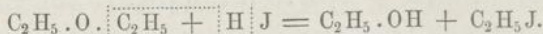
2. Beim Ueberhitzen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Säure, wie Schwefelsäure, werden die Aether unter Wasseraufnahme in Alkohole zurückverwandelt.

Diese Reaction erfolgt äusserst langsam auch schon beim Stehen,

3. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Alkohol und Aetherschwefelsäure:



4. Mit Jodwasserstoffgas bei 0° gesättigt, zerfallen die Aether in Alkohol und Alkyljodid:



Sind die Aether gemischte, so tritt das Jod an das kohlenstoffärmere Radical. Weitere Einwirkung liefert natürlich zwei Molecüle Jodalkyl. Näheres; B. 26, R. 718.

5. Halogenphosphor tauscht in der Hitze Sauerstoff gegen zwei Atome Halogen aus, so dass zwei Molecüle Halogenalkyl entstehen.

6. Die Aether sind durch Salpetersäure etc. oxydirbar wie die Alkohole; aber Halogen oxydirt nicht, sondern substituirt. In letzterer Richtung zeigen sie Aehnlichkeit mit Kohlenwasserstoffen.

Aethyläther (Aethanoxyäthan), „Aether“, $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Entdeckt von Valerius Cordus (gegen 1544), vielleicht schon von Raymond Lullius. Auch „Schwefeläther“, „Vitrioläther“ genannt, wegen irrig vermutheten Schwefelgehalts. Zusammensetzung ermittelt von Saussure (1807) und Gay-Lussac (1815).

Darstellung in continuirlichem Process aus Alkohol und Schwefelsäure bei 140° unter Nachfliessenlassen von Alkohol, nach Boullay. Man befreit ihn von Alkohol durch Schütteln mit Wasser, und trocknet durch Destillation über Kalk oder Chlorcalcium, zuletzt über Natrium oder Aluminiumamalgam.

Theorien der Aetherbildung. 1. Anfänglich hielt man die Wirkung der Schwefelsäure für eine Wasserentziehung. Dies ist unrichtig, weil Wasser mit destillirt.

2. Dann glaubte man an eine Contactwirkung der Schwefelsäure (Mitscherlich, Berzelius). Dies wies Liebig als unrichtig nach wegen Bildung von Aethylschwefelsäure.

3. Liebig nahm beim Erhitzen eine Zerlegung von Aethylschwefelsäure in Aether und Schwefelsäureanhydrid an. Unrichtig, weil Aethylschwefelsäure allein bei 140° keinen Aether liefert (Graham), sondern nur mit weiterem Alkohol. Daher wurde von Williamson die

4. jetzige Theorie (s. Bildungsweise 1., S. 99) aufgestellt auf Grund der Laurent-Gerhardt'schen Ansicht, dass der Aether zwei Aethylradicale enthalte. Ihre Richtigkeit wurde durch die Bildungsweise 2., sowie durch die Darstellung gemischter Aether bewiesen. Letztere ist zugleich Beweis für die Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs.

Eigenschaften. Leicht bewegliche, sehr flüchtige und stark ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $+34,9^{\circ}$ und dem Schmelzpunkte -129° ; Spec. Gew. bei $17,4^{\circ}$ 0,72. Seine Dampftension beträgt bei 120° schon 10 Atmosphären. Erzeugt beim Verdunsten starke Kälte. Ist leicht entzündbar und daher feuergefährlich wegen Weiterfließens der specifisch schweren Dämpfe; ihr Gemisch mit Sauerstoff, auch schon mit Luft, explodirt heftig beim Entzünden. Mischt sich wenig mit Wasser, indess löst Wasser etwas Aether ($\frac{1}{10}$) und umgekehrt ($\frac{1}{36}$). Ein Wassergehalt ist erkennbar an auftretender Trübung beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Mit conc. Salzsäure mischbar. Aether ist ein ausgezeichnetes Lösungs- und Extractionsmittel für viele organische Substanzen. Bildet mit einigen Substanzen, z. B. den Chloriden von Zinn, Aluminium, Phosphor, Antimon, Titan, krystallisirte Verbindungen, in denen er als „Krystalläther“ fungirt.

Durch Auftropfen auf Platinschwarz erfolgt Entzündung; durch Eingiessen in Chlorgas Explosion unter Chlorwasserstoffabscheidung. Jedoch ist im Dunkeln und in der Kälte Substitution ausführbar, welche als Endproduct Perchloräther ergibt. Aether ist ein Anästheticum (*Faraday; Simpson* 1848).

Verwendung: als Hoffmann's-Tropfen (mit 1 bis 3 Vol. Alkohol gemischt); als Extractionsmittel in der Farbstoffindustrie etc.; zu Eismaschinen; zur Collodiumdarstellung etc.

Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O$, ist in zwei isomeren Arten bekannt, deren eine, unsymmetrische, aus Aether und Chlor, deren andere, symmetrische, aus Aldehyd und Salzsäure entsteht. Flüssigkeiten.

Perchloräther, $C_4Cl_{10}O$ (s. o.), bildet farblose, campherähnlich riechende Krystalle.

Methyläther, $(CH_3)_2O$ (*Dumas, Péligot*), ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, unter -20° flüssig; er ist dem Aethyläther sehr ähnlich. Wird in England als Alcoholicum im Grossen dargestellt.

Chlormethyläther, $CH_2Cl-O-CH_3$, entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Formaldehyd und Methylalkohol (siehe Aldehyde, Additionsreact. sub 2). Fl., S.-P. 60° .

Aethylcetyl- und Dicetyläther sind bei gew. Temp. fest.

Auch einige Aether mit ungesättigten Alkoholradicalen sind bekannt, z. B. Allyläther, $(C_3H_5)_2O$, und Vinyläthyläther, $C_2H_3-O-C_2H_5$ (Siedepunkt wie Aether). Dieselben können Brom addiren.

Isomerien. Die allgemeine Formel der gesättigten Aether ist $C_nH_{2n+2}O$. Jedem Aether entspricht also ein gesättigter Alkohol, $C_nH_{2n+2}O$, welcher demselben isomer ist; z. B.:

C_2H_6O = Methyläther oder Aethylalkohol;

$C_4H_{10}O$ = Diäthyläther oder Butylalkohol u. s. f.

Von $C_4H_{10}O$ an sind aber auch verschiedene isomere Aether denkbar und bekannt; z. B. ist

$(C_2H_5)_2O$ isomer $CH_3 \cdot O \cdot C_3H_7$ (= $C_4H_{10}O$);

desgleichen haben die Formel $C_6H_{14}O$:

Methylamyläther $CH_3 \cdot O \cdot C_5H_{11}$,

Aethylbutyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_9$ und

Dipropyläther $C_3H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$. Derartige Isomerien beruhen darauf, dass die Alkoholradicale (und Wasserstoff) einander homolog sind, so dass bei im Ganzen gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen auch die Summe der Wasserstoffatome gleich sein muss.

Man bezeichnet eine solche Isomerie, welche dadurch bedingt ist, dass Alkoholradicale, welche in den verschiedenen Fällen ungleich sind, deren Summe aber gleich ist, durch Vermittelung eines mehrwerthigen Elementes, hier Sauerstoff, verbunden sind, als Metamerie. Eines der Alkoholradicale kann auch durch Wasserstoff ersetzt sein.

Die Ermittlung der *Constitution* der Aether gründet sich a) auf ihre Synthese nach Bildungsweise 1. oder 2.; b) auf ihren Zerfall durch Jodwasserstoff nach S. 100.

Auch die Alkohole und die gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Aether sind also „metamer“. Hiernach sind Alkohole Verbindungen, welche Wasserstoff und ein Alkoholradical, Aether hingegen solche, welche zwei Alkoholradicale durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden enthalten.

Es versteht sich von selbst, dass bei den Aethern ferner alle diejenigen Isomerien vorkommen können, welche die Alkohole, und mit hin Alkoholradicale, unter sich zeigen.

Arten der Structurisomerie. Die bis jetzt besprochenen Isomerien sind (abgesehen von der stereochemischen Isomerie) dreierlei Art. Die erste war die Isomerie der höheren Paraffine; man nennt sie, da sie auf eine Verschiedenheit der Kohlenstoffkette zurückzuführen ist, oft Kettenisomerie. Die Isomerie zwischen Aethylen- und Aethylidenchlorid, oder zwischen primärem und secundärem Propylalkohol beruht auf der Verschiedenheit des Ortes des eingetretenen Halogens oder Hydroxyls bei gleicher Kohlenstoffatomkette: man nennt sie Ortsisomerie oder Stellungsisomerie. Zu diesen Arten von Isomerie kommt als dritte die Metamerie. — Weitere Arten sind bei den Ketonen und den Benzolderivaten zu besprechen.

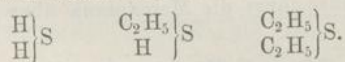
B. Geschwefelte Alkohole und Aether.

Von den Alkoholen und Aethern leiten sich durch Ersetzung des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom schwefelhaltige Substanzen ab. Dieselben sind leichte, anfangs sehr leicht flüchtige, in Wasser fast unlösliche farblose Flüssigkeiten, meist von durchdringendem, lauchartigem, widerwärtigem (in ganz reiner Form ätherischem) Geruch. Bei den höheren Homologen wird gemäss der Erhöhung des Siedepunktes der Geruch schwächer und die Löslichkeit in Wasser geringer, wogegen sie in Alkohol und Aether löslich bleiben. Sie sind leicht entzündlich.

Die Thioalkohole, $C_nH_{2n+1}.SH$, auch Mercaptane („o. N.“ Thiolo) oder Alkylsulfhydrate genannt, z. B. $C_2H_5.SH$, Mercaptan (Aethanthiol) haben den chemischen Charakter einer schwachen Säure und sind im Stande, Salze, „Mercaptide“, zu bilden, zumal mit Quecksilberoxyd. Sie lösen sich in starker Kalilauge. Ihr Siedepunkt liegt wesentlich niedriger als derjenige der correspondirenden Alkohole.

Die Thioäther, $(C_nH_{2n+1})_2S$, auch als Alkylsulfide bezeichnet, z. B. $(C_2H_5)_2S$, Aethylsulfid (Aethan-thio-äthan), sind hingegen neutrale, flüchtige Flüssigkeiten ohne Säurecharakter.

Beide Classen von Verbindungen leiten sich vom Schwefelwasserstoff ab durch Ersetzung entweder eines oder beider Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale, wie man in ähnlicher Weise Alkohol und Aether von Wasser ableitet:

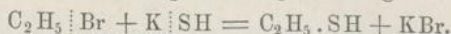


Ist im Schwefelwasserstoff nur ein Wasserstoffatom ersetzt gegen Alkoholradical, so ist noch eines übrig, welches, in der Verbindung seinen ursprünglichen Charakter bewahrend, leicht gegen Metalle ersetzbar ist. Dem entsprechend sind die Mercaptane einwerthige Verbindungen von schwachem Säurecharakter.

Die Constitution dieser Verbindungen ergibt sich ohne Weiteres aus ihren Bildungsweisen.

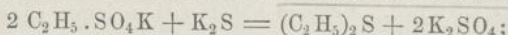
Bildungsweisen. Die Mercaptane entstehen:

1. Aus Halogenalkyl oder ätherschwefelsaurem Salz (s. S. 113) durch Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat in concentrirter alkoholischer resp. wässriger Lösung:



2. Ferner aus Alkoholen durch Erhitzen mit Schwefelphosphor (Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, *Kekulé*).

Analog entstehen die *Thioäther*: 1) aus Halogenalkyl oder alkylschwefelsaurem Salz durch neutrales Schwefelkalium:



2) durch Behandlung der Aether mit Phosphorpentasulfid;

3) aus Halogenalkyl und Mercaptannatrium;

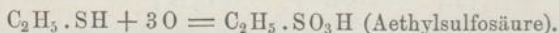
4) durch Destillation der Quecksilbermercaptide, neben Quecksilbersulfid.

5) Bei gewissen complicirteren Verbindungen, speciell der aromatischen Reihe, vermag Schwefel in der Hitze auch direct substituierend an Stelle von Wasserstoff einzutreten, nicht hingegen bei den Paraffinen.

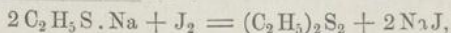
Auch „gemischte Sulfide“ (s. „gemischte Aether“) sind darstellbar, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CH}_3$, Aethylmethylsulfid.

Verhalten. A. der *Mercaptane*. 1. Die Alkalisalze entstehen durch Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium. Die Quecksilbersalze bilden sich beim Erwärmen der alkoholischen Mercaptanlösung mit Quecksilberoxyd („Mercaptan“ = „mercurio aptum“). Quecksilberchlorid giebt schwer lösliche Doppelverbindungen. Die Bleisalze entstehen aus Mercaptan und Bleiacetat in alkoholischer Lösung und sind meist gelb gefärbt.

2. Salpetersäure führt die Mercaptane über in Alkylsulfosäuren, z. B.:



3. Die Mercaptane oxydiren sich in Form der Natriumsalze durch Jod oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 (B. 18, 3178), häufig auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft zu *Disulfiden*, z. B. *Aethylidisulfid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$:



welche durch nascirenden Wasserstoff wieder reducirt werden und mit Salpetersäure *Disulfoxyde*, z. B. *Aethylidisulfoxyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_2$, liefern.

Aethe
Schw

Dop

zu b
(C₂Hoxyd
sulfo
(CH₃
stoffHalo
schoi
(CH₃
zerfä
Salz,Base
als E
aussFind
laufe
liche
siede

(Reg

capt
Aeu
Dier
Nat

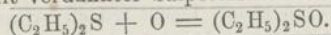
Mas

Alk
lief

4. Durch concentrirte Schwefelsäure entstehen keine den Aetherschwefelsäuren analogen Producte, sondern Disulfide, wobei die Schwefelsäure selbst zu Schwefeldioxyd reducirt wird.

B. Verhalten der *Thioäther*. 1. Sie geben mit Metallsalzen Doppelverbindungen, z. B. $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$.

2. Sie zeigen die Fähigkeit, Halogen oder Sauerstoff zu binden. So bildet Aethylsulfid mit Brom ein Dibromid, $(C_2H_5)_2S \cdot Br_2$, mit verdünnter Salpetersäure das Diäthylsulfoxyd:



Durch stärkere Oxydation werden die Sulfide oder Sulfoxyde in Sulfone verwandelt, z. B.: Aethylsulfid in (Di)äthylsulfon, $(C_2H_5)_2SO_2$, Aethylmethylsulfid in Aethylmethylsulfon, $(CH_3)(C_2H_5)SO_2$. Die Sulfoxide werden durch nascirenden Wasserstoff zu Sulfiden reducirt, nicht aber die (einfacheren) Sulfone.

3. Sehr interessant ist das Verhalten der Sulfide gegen Halogenalkyl. Z. B. vereinigen sich Schwefelmethyl und Jodmethyl schon in der Kälte zu Trimethylsulfonium-(auch „sulfin-“) jodid, $(CH_3)_3SJ$, welches beim Erhitzen rückwärts in seine Componenten zerfällt. Dasselbe verhält sich ganz wie ein jodwasserstoffsäures Salz, und liefert mit feuchtem Silberoxyd (nicht mit Alkali) eine Base: Trimethylsulfoniumhydroxyd, $(CH_3)_3S \cdot OH$. Dieselbe steht als Base an Stärke dem Kalihydrat nicht nach, und ist demselben ausserordentlich ähnlich.

Methylsulphydrat (Methanthiol), $CH_3 \cdot SH$ (*Dumas* und *Péligot*). Findet sich in den gasförmigen Producten von bei Luftabschluss verlaufenden Gährungen von Eiweiss etc., daher auch z. B. in den menschlichen Darmgasen. Widerlich riechende Flüssigkeit, schon bei $+6^{\circ}$ siedend. Leichter als Wasser.

Methylsulfid (Methan-thio-methan), Schwefelmethyl, $(CH_3)_2S$ (*Regnault*). Unangenehm bzw. ätherisch riechende Flüssigkeit. S.-P. 37° .

Aethylsulphydrat (Aethanthiol), Aethylmercaptan, „Mercaptan“, $C_2H_5 \cdot SH$, gleich $CH_3 - CH_2 \cdot SH$ (*Zeise*, 1833). Aeusserst widrig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 36° . Dient technisch zur Darstellung von Sulfonal. Metallisches Natrium oder Natriumäthylat in Alkohol erzeugt

Natriummercaptid, $C_2H_5 \cdot SNa$. Weisse, krystallinische Masse.

Quecksilbermercaptid, $(C_2H_5 \cdot S)_2Hg$ (s. o.), bildet aus Alkohol krystallisirende weisse Blättchen. Mit Quecksilberchlorid liefert Mercaptan einen weissen Niederschlag von $C_2H_5 \cdot S \cdot HgCl$.

Aethylsulfid, „*Diäthylsulfid*“, *Schwefeläthyl*, $(C_2H_5)_2S$. Flüssigkeit vom Siedepunkt 92° , in Wasser unlöslich. Seine Bromverbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$ (s. o.) bildet gelbe Octaëder.

Aethyldisulfid (Aethan-dithio-äthan), $(C_2H_5)_2S_2$. Darstellung aus Mercaptan und Jod. Unangenehm riechende, relativ hoch, bei 151° , siedende Flüssigkeit.

Aethylsulfoxyd (Aethan-sulfoxy-äthan), *Diäthylsulfoxyd*, $(C_2H_5)_2SO$. Dicke, wasserlösliche Flüssigkeit, welche sich mit 1 Mol. Salpetersäure vereinigen kann. Leicht reducirbar zum Sulfid.

Aethylsulfon (Aethan-sulfon-äthan), *Diäthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$. Krystalle; siedet unzersetzt und ist nicht reducirbar.

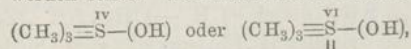
Trimethylsulfoniumjodid, $(CH_3)_3SJ$ (s. o.), entsteht auch durch Erhitzen von Jodmethyl mit Schwefel. Weisse, wasserlösliche Krystalle.

Trimethylsulfoniumhydroxyd, $(CH_3)_3S.OH$ (*Oefele* 1833, *Ca-hours*). Aus dem Jodid durch feuchtes Silberoxyd darzustellen (s. o.). Dem Kalihydrat sehr ähnliche, nicht unzersetzt flüchtige Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht, die Haut ätzt, Ammoniak austreibt, mit Säuren unter Wärmeentwicklung Salze bildet etc.

Die beschriebenen Verbindungen haben besonderes Interesse für die Frage nach der Werthigkeit des Schwefels.

Da im Aethylsulfid beide Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind, so wird dies auch im Aethylsulfon der Fall sein. Anderenfalls wären die Sulfone voraussichtlich leicht verseifbar (siehe äthylschwefelige Säure). Der Schwefel ist ihnen daher wahrscheinlich sechswerthig, entsprechend der Formel $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$. Isomere der

Sulfone, welche leicht verseifbar sind, hat man neuerdings kennen gelernt (s. *Otto*, B. 18, 2500; 26, 430). Auch die Sulfoniumhydroxyde lassen sich bei Annahme zweiwerthigen Schwefels nur gezwungen als additionelle Verbindungen erklären. Die Formel $(CH_3)_3S + CH_3OH$ für Trimethylsulfoniumhydroxyd würde keine Rechenschaft von dem stark basischen Charakter dieser Substanz geben, da nicht verständlich wäre, wie ein solcher durch Hinzutreten des neutralen Methylalkohols zu dem gleichfalls neutralen Methylsulfid hervorgerufen werden sollte. Wahrscheinlicher ist eine Formel:



wenngleich auch eine solche nicht alle Schwierigkeiten hebt.

In Bezug auf Isomerien walten im Uebrigen bei den Schwefelverbindungen dieselben Verhältnisse ob, wie bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

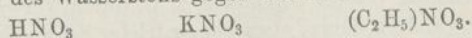
Auch Sulfide ungesättigter Alkoholradicale existiren, z. B.: **Vinylsulfid** (Aethen-thio-äthen), $(C_2H_3)_2S$, in *Allium ursinum* nachgewiesen, Siedepunkt 101° , und

Allylsulfid (Propen-thio-propen), $(C_3H_5)_2S$ (*Wertheim*, 1844), welches im Oel von *Allium sativum*, dem Knoblauchöl, in *Thlaspi arvense* etc. enthalten und aus Allyljodid durch Schwefelkalium darstellbar ist (*Hofmann, Cahours*). S.-P. 140°. (Vgl. aber B. 25, R. 910.

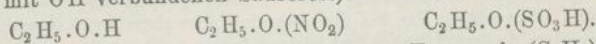
Selen- und Tellurverbindungen von Alkoholradicalen sind zum Theil durch höchst widerwärtigen, ekelhaften, lang anhaltenden Geruch ausgezeichnet.

C. Ester der Alkohole (mit anorganischen Säuren), und ihre Isomeren.

Man kann die Ester (s. S. 79 u. 87) von den Säuren in der Weise ableiten, dass man den vertretbaren Wasserstoff der letzteren gegen Alkoholradicale austauscht, wie die Salze durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metall entstehen:



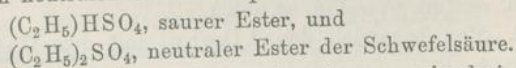
Oder man leitet sie von den Alkoholen ab durch Austausch des alkoholischen Wasserstoffatoms gegen das Säureradical (resp. den mit OH verbundenen Säurerest):



Die verschiedenen Schreibweisen der Ester, wie $(C_2H_5)NO_3$, $NO_3(C_2H_5)$, $C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$ etc., sind völlig gleichberechtigt.

Von einbasischen Säuren giebt es nur eine Art von Estern, welche den neutralen Salzen derselben analog sind: die neutralen Ester.

Von zweibasischen Säuren existiren zwei Reihen von Estern: 1. saure Ester, den sauren Salzen, und 2. neutrale Ester, den neutralen Salzen entsprechend, z. B.:



Von dreibasischen Säuren kennt man, wie drei Arten von Salzen, so auch drei Esterarten etc.

Die Zusammensetzung der Ester ist daher jener der Salze vollkommen analog, so dass man in die Definition der mehrbasischen Säuren ihr Verhalten bei der Esterbildung mit einschliessen kann.

Die neutralen Ester sind meist flüssig, von neutraler Reaction und oft sehr angenehmem Geruch, sowie relativ niedrigem Siedepunkte; sie sind (event. im Vacuum) unzersetzt flüchtig und meistens in Wasser fast oder ganz unlöslich.

Die sauren Ester hingegen, auch Estersäuren genannt, sind sauer reagirende und weit unbeständigere, in Wasser gewöhnlich sehr leicht lösliche Substanzen, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind und noch als Säuren fungiren, also Salze und Ester bilden können. Sie sind geruchlos.

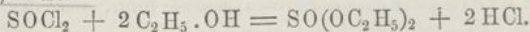
Alle Ester sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Kochen mit Alkalien oder mit Säuren, oder auch beim Ueberhitzen mit Wasserdampf (auf 150°, 180°), zuweilen schon beim Mischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme rückwärts in ihre Componenten zerfallen, „verseift“ werden (s. S. 84).

Bildungsweisen. 1. Ester entstehen häufig direct aus ihren Componenten unter Wasseraustritt (Gleichung S. 87).

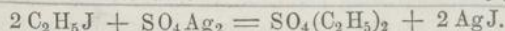
Indessen tritt eine solche Reaction nur dann ein, wenn das dabei entstehende Wasser irgendwie, z. B. durch Verwandtschaft zu der angewandten Säure, etwa concentrirter Schwefelsäure, unschädlich gemacht wird, da sonst im umgekehrten Sinne der Gleichung wieder Zersetzung rückwärts vor sich gehen würde.

Eine directe Esterbildung verläuft nicht quantitativ, wegen der störenden Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers; bei äquivalenten Mengen Alkohol und Säure wird ein, selbst bei anhaltendem Erwärmen nicht überschreitbarer, Gleichgewichtszustand erreicht; ein Ueberschuss von Säure oder Alkohol vermehrt die Ausbeute. Man lässt daher häufig die Säure in statu nascendi einwirken, indem man ein Salz derselben mit concentrirter Schwefelsäure und dem Alkohol gemischt destillirt, oder indem man ein Gemisch des Alkohols und der Säure in auf 130° erhitze concentrirte Schwefelsäure tropfen lässt, wobei der Ester überdestillirt, oder indem man jenes Gemisch mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Letzteres ist eine sehr gebräuchliche Methode, welche zum Theil wohl ähnlich wie Bildungsweise 3. verläuft. Vergl. S. 99, sub 1.

2. Man behandelt den Alkohol mit dem Chlorid der Säure, z. B.:



3. Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit Alkyljodid:



Es ist dies eine sehr allgemein anwendbare, auf doppeltem Austausch beruhende Methode, welche aber oft zu Isomeren der zu erwartenden Ester führt (s. u.).

Ausser den wirklichen Säureestern werden in dieser Abtheilung auch einige Classen von Säurederivaten abgehandelt, welche jenen isomer sind und sich von ihnen zumal durch ihre *Nichtverseifbarkeit*, also durch *grössere Beständigkeit*, unterscheiden: die Nitroverbindungen, Sulfosäuren, Phosphinsäuren etc. Auch sollen aus Zweckmässigkeitsgründen bereits hier die Cyanwasserstoffsäure-Derivate der Alkohole besprochen werden. Dieselben zeigen gleichfalls nicht die normale Ester-Verseifbarkeit in Alkohol und Säure, zerfallen vielmehr durch verseifende Mittel in anderer Richtung.

1. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben direct aus den Componenten dar, wobei man zur Vermeidung von Oxydationswirkungen etwas Harnstoff zusetzt.

Sie sind bewegliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch und süßem Geschmack, aber bitterem Nachgeschmack, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Die Salpetersäureester enthalten sehr viel Sauerstoff im Molecül in leicht abgebarer Form, und explodiren daher bei plötzlichem starkem Erhitzen. Sie sind leicht verseifbar durch Kochen mit Alkalien. Zinn und Salzsäure reduciren sie zu Hydroxylamin, NH_2OH , z. B.:

$\text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_3) + 3\text{Sn} + 6\text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3\text{O} + 3\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
also tritt auch hier Abspaltung des Stickstoffs vom Alkohol-radical, ähnlich wie bei der Verseifung, ein.

Salpetersäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot (\text{NO}_3)$, = $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO}_2)$, ist eine farblose, bei 66° siedende Flüssigkeit.

Salpetersäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO}_2)$ (*Millon*), Siedepunkt 86° . Brennbar mit weissem Licht.

2. Derivate der salpetrigen Säure. (Nitrite und die isomeren Nitroverbindungen.)

a. Ester der salpetrigen Säure, HNO_2 .

Werden durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die Alkohole, oder durch Einwirkung von Alkalinitrit und Schwefelsäure auf dieselben erhalten. Gewürzig riechende Flüssigkeiten von neutraler Reaction und sehr niedrigem Siedepunkte. Sie sind leicht verseifbar; auch durch Wasserstoff in statu nascendi wird Alkohol zurückgebildet, neben Ammoniak.

Constitution: siehe Nitroverbindungen.

Aethylnitrit, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{NO})$ (*Kunkel*, 1681, früher „versüsster Weingeist“ oder „Salpeteräther“ genannt). Darstellung:

Wallach, A. 253, 251. Bewegliche Flüssigkeit, durchdringend ätherisch, etwa wie Borsdorfer Aepfel riechend und eigenthümlich stechend schmeckend. Siedepunkt + 18°. Brennt mit heller weisser Flamme. Die weingeistige Lösung ist als „Spiritus aetheris nitrosi“ officinell und wird als Geschmacks corrigens verwendet.

Aethyl- wie auch Amylnitrit werden zur Darstellung von Diazoverbindungen (s. d.), sowie von Nitrosaten (s. S. 56) angewandt.

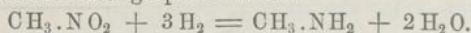
Methylnitrit, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$. Gasförmig.

Amylnitrit, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$. Siedepunkt 96°. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Wird als Arzneimittel verwendet; es bewirkt Erweiterung der Blutgefäße und Erschlaffung der contractilen Muskeln.

Mit diesen Estern sind isomer die

β. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Dieselben sind meist farblose Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, welche sich in Wasser kaum oder nicht lösen, und wesentlich höher siedend als die Isomeren. Sie sind, wie letztere, unzersetzt destillirbar, und einzelne explodiren bei raschem Erhitzen. Von den Salpetrigsäure-Estern sind sie fundamental dadurch verschieden, dass sie nicht verseifbar sind und durch Reduction Amidverbindungen, Amine (s. d.) liefern, dass also der Stickstoff nicht abgespalten wird:



Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ (*Kolbe*; *V. Meyer*, 1873). Siedepunkt 99 bis 101°. Schwerer als Wasser.

Nitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ (*V. Meyer* und *Stüber*, 1872). Siedepunkt 113 bis 114°. Der Dampf explodirt noch nicht bei weit höherer Temperatur. Brennt mit heller Flamme.

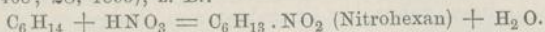
Bildungsweisen. Die Nitroverbindungen entstehen: 1. durch Behandlung von Jodalkyl mit salpetrigsäurem Silber (*V. Meyer*): $\text{CH}_3\text{J} + \text{AgNO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 + \text{AgJ}$.

Hieraus entsteht aus Jodmethyl Nitromethan; aus Jodäthyl hingegen Nitroäthan zu etwa gleichen Theilen mit dem Isomeren. Aus den höheren Alkyljodiden entstehen, neben zurücktretenden Mengen Nitroalkyl, überwiegend Salpetrigsäureester. Von diesen sind erstere durch Destillation leicht zu trennen.

2. Ferner bildet sich Nitromethan aus monochloressigsäurem Kali und salpetrigsäurem Kali, durch Austausch von Chlor gegen die Nitrogruppe und Abspaltung von Kohlensäure (*Kolbe*).

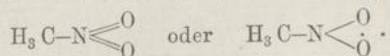
3. Höhere Homologe des Nitromethans und -äthans entstehen aus Halogennitromethan(äthan) mit Zinkalkyl (B. 26, 129).

4. Durch Einwirkung heisser verdünnter Salpetersäure (specif. Gew. 1,075) unter Druck auf die Paraffine (B. 25, R. 108; 26, R. 879; 27, R. 468; 28, 1853); z. B.:



Concentrirte Salpetersäure wirkt hier nicht nitrirend, im Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen.

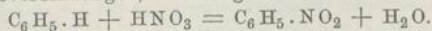
Die Constitution der Nitroverbindungen ergibt sich aus der Thatsache, dass sie nicht verseifbar sind, dass bei ihrer Reduction der Stickstoff nicht abgespalten wird, und letzterer in den hierdurch entstehenden Aminen (s. d.) direct an Kohlenstoff gebunden ist. Daher muss auch in ihnen der *Stickstoff direct an das Alkoholradical*, d. h. an *Kohlenstoff gebunden* sein, so dass ihre Constitutionsformel ist: $R-NO_2$; z. B. Nitromethan, $CH_3 \cdot NO_2$, d. i. (je nachdem Stickstoff fünf- oder dreiwertig ist):



Direct an ein Alkoholradical gebundener Stickstoff wird also durch verseifende Mittel nicht abgespalten.

Da der Stickstoff der isomeren Salpetrigsäureester hingegen bei der Verseifung wie auch bei der Reduction leicht vom Alkoholradical abgelöst, und hierbei Alkohol zurückgebildet wird, so ist jener offenbar *nicht direct* an Kohlenstoff gebunden, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff. Die Salpetrigsäureester erhalten daher die Constitutionsformel $R \cdot O \cdot (NO)$; z. B. Methylnitrit, $CH_3 \cdot O \cdot (NO)$, d. i. (bei dreiwertigem Stickstoff): $CH_3-O-N=O$.

Hieraus folgt für die salpetrige Säure als hypothetisches Hydrat die Formel $H \cdot O \cdot N : O$, als Anhydrid die Formel $(NO)_2O$. Gleichzeitig ergibt sich hieraus die Constitution der Salpetersäure. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, C_6H_6 , erzeugen mit letzterer Nitroverbindungen, nach folgendem Schema:



Die Salpetersäure enthält also eine Nitrogruppe (oben besprochener Constitution), an Hydroxyl gebunden, entsprechend der Formel $H \cdot O \cdot NO_2$.

Verhalten. 1. Durch Reductionsmittel, wie Eisen und Essigsäure, Zinn und Salzsäure, entstehen Amine, s. oben.

Als Zwischenproducte treten dabei Alkyl-Hydroxylamine (S. 127) auf, B. 25, 1714; 27, 1850.

2. Sind die Nitroverbindungen primär oder secundär, d. h. leiten sie sich von primären oder secundären Alkoholen ab,

so dass das die Nitrogruppe bindende Kohlenstoffatom gleichzeitig noch mit Wasserstoff verbunden ist, so wird in den alsdann vorhandenen Atomgruppen $-\text{CH}_2.\text{NO}_2$ oder $=\text{CH}.\text{NO}_2$ der Wasserstoff durch Metalle ersetzbar. Solche Nitroverbindungen besitzen daher den Charakter von Säuren.

So entsteht z. B. aus Nitromethan durch alkoholisches Natron das Salz $\text{CH}_2\text{Na}.\text{NO}_2$, explosive, feine Nadeln (vergl. B. 28, 202).

Anders verhalten sich die Nitroverbindungen tertiärer Alkohole (z. B. tertiäres Nitrobutan). Da sie an dem die Nitrogruppe bindenden Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff enthalten, so haben sie keinen Säurecharakter. Der acidificirende Einfluss der Nitrogruppe erstreckt sich nicht auf Wasserstoffatome, die sich an anderen Kohlenstoffatomen befinden.

Der Wasserstoff in den primären und secundären Nitroderivaten, welcher am gleichen Kohlenstoffatom steht wie die Nitrogruppe, kann auch gegen Brom ersetzt werden. So lange neben diesem Brom und der Nitrogruppe noch Wasserstoff an dem betreffenden Kohlenstoffatom vorhanden ist, besitzt dieser stark sauren Charakter; wird er aber auch gegen Brom ersetzt, so wird die Verbindung neutral; z. B. ist $\text{CH}_3.\text{CBr}_2.\text{NO}_2$, Dibromnitroäthan, neutral.

3. Die primären Nitroverbindungen geben mit concentrirter Salzsäure bei 140° Säuren der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte, neben Hydroxylamin.

4. Die Nitroalkyle verhalten sich gegen salpetrige Säure sehr verschieden. Die primären geben damit Nitrolsäuren, die secundären Pseudonitrole, die tertiären reagiren nicht damit.

So entsteht aus Nitroäthan, $\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{N}_2\text{O}_2 \end{matrix}$, „Aethylnitrolsäure“,

$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{N}.\text{OH} \\ \text{N}_2\text{O}_2 \end{matrix}$, eine lichtgelbe Krystalle bildende Säure, deren Alkalisalze intensiv roth gefärbt sind. Analog verhält sich normales Nitropropan. Hingegen giebt secundäres Nitropropan, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NO}_2)$, das „Propylpseudonitrol“, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)$ (?), eine weisse, krystallisirte, indifferente, nicht saure Substanz, die geschmolzen oder in Lösung blau gefärbt ist.

Diese Reactionen, welche übrigens nur bei den niedrig-molecularen Alkoholen eintreten (bei den primären bis C_8 , bei den secundären bis C_5 ; Reaction auf hochmoleculare Nitroverbindungen, s. B. 28, 1850), sind geeignet zur Unterscheidung der primären, secundären oder tertiären Natur eines Alkohols (S. 87). Man löst die aus deren Jodiden leicht darstellbaren Nitrokohlenwasserstoffe in Kalilauge, versetzt mit Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an, macht wieder alkalisch und beobachtet, ob eine Rothfärbung (primärer) oder eine Blaufärbung (secundärer) oder gar keine Färbung (tertiärer Alkohol) auftritt.

Anhang zu den Nitroverbindungen.

Chlorpikrin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$, ist eine schwere Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruche, und dem Siedepunkt 112° , welche aus vielen Kohlenwasserstoffverbindungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure und Chlor, Chlorkalk etc., besonders reichlich aus Pikrinsäure und Chlorkalk entsteht.

Auch Di-, Tri- und Tetranitroderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe existiren, so Dinitromethan, $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$, gelbliches, sehr unbeständiges Oel, das Metallsalze liefert (B. 26, 3003); Nitroform, $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, eine in ihrer Zusammensetzung dem Chloroform entsprechende gelbe, krystallisirbare Verbindung, und Tetranitromethan, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, weisse Krystalle, unzersetzt siedend.

3. Derivate der untersalpetrigen Säure.

Die untersalpetrige Säure, HNO resp. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, kann in einen Ester von der Formel $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$, Diazoäthoxan (Zorn), übergeführt werden, ein schon bei 40° explodirendes Oel.

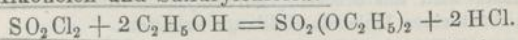
Ueber Nitroschloride, $\text{R}''\text{Cl}(\text{NO})$, vgl. S. 61 u. B. 26, R. 496.

4. Ester von Säuren des Chlors

sind bekannt, z. B. Unterchlorigsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$, und Ueberchlorsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{ClO}_3$. Leicht explodirende Flüssigkeiten. Ersterer entsteht durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Natronlauge und Alkohol, und siedet bei 36° .

5. Ester der Schwefelsäure.

Die neutralen Ester entstehen: a) aus rauchender Schwefelsäure und Alkohol; b) aus Silbersulfat und Alkyljodid; c) aus Alkoholen und Sulfurylchlorid:



Die sauren Ester der primären Alkohole, „Aetherschwefelsäuren“ genannt, entstehen direct aus den Componenten. Tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren.

a) Schwefelsäureäthylester, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit von angenehmem, pfefferminzartigem Geruche. Bei starker Kälte fest. Siedepunkt 208° .

Leicht verseifbar durch Erwärmen mit Alkohol (Aetherbildung) oder Kochen mit Wasser, nur langsam durch kaltes Wasser.

b) Aethylschwefelsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (1802 Dabit), entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefel-

Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

säure nach der bei Aether gegebenen Gleichung 1), indess nicht quantitativ; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein (s. S. 108).

Sie unterscheidet sich von der Schwefelsäure scharf durch die Wasserlöslichkeit ihrer Baryum-, Calcium- und Bleisalze und kann daher von ihr durch Darstellung dieser Salze mittelst Baryumcarbonat etc. leicht getrennt werden. Sie entsteht auch aus Aethylen und Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Bildet schön krystallisirende Salze, welche oft schon beim Kochen der concentrirten wässerigen Lösung langsam Spaltung in schwefelsaures Salz und Alkohol erleiden, zumal bei Gegenwart überschüssigen Alkalis. Dieselben werden häufig statt Jodäthyl etc. zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt.

Die freie Säure wird aus dem Baryumsalze durch die berechnete Menge Schwefelsäure dargestellt und ist eine farblose, ölige, am Glase nicht haftende Flüssigkeit, die langsam schon beim Verdunsten oder Aufbewahren der Lösung, schnell beim Kochen, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt, d. h. verseift wird.

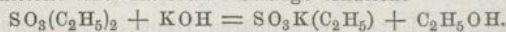
Die Methyl-, Amyl- etc. Verbindungen sind analog.

6. Derivate der schwefligen Säure (Schwefligsäureester und die isomeren Sulfosäuren).

α. Ester der schwefligen Säure.

a) Schwefligsäureäthylester, $\text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist eine ätherisch riechende, aus Thionylchlorid, SOCl_2 , und Alkohol darstellbare Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch, welche durch Wasser schnell verseift wird.

b) Aethylschweflige Säure, $\text{SO}_2 \cdot \text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Ihr sehr unbeständiges Kalisalz wird aus Schwefligsäureäthylester durch partielle Verseifung mittelst eines Moleküls Kalilauge erhalten:

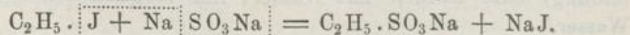


Die freie Säure ist nicht existenzfähig wegen sofortigen Zerfalls in die Componenten, d. i. Verseifung.

Analoge Ester anderer Alkohole sind bekannt.

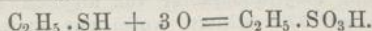
β. Sulfosäuren (Sulfonsäuren) und ihre Ester.

Bildungsweisen. 1. Aus Alkyljodid und schwefligsaurem Natron oder Ammoniak entsteht alkylsulfosaures Salz:

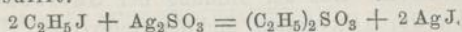


Statt Alkyljodid kann auch alkylschwefelsaures Salz verwendet werden (B. 23, 908; 24, R. 431).

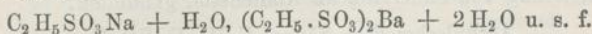
2. Durch Oxydation von Thioalkoholen mit Salpetersäure oder besser Permanganat entstehen Sulfosäuren:



3. Sulfosäureester bilden sich bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbersulfit:



a) **Aethylsulfosäure**, *Aethansulfosäure*, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{H}$ (Löwig 1839, H. Kopp 1840), ist eine starke, in Wasser sehr leicht lösliche, hygroskopische, einbasische Säure, welche von der isomeren äthylschwefligen Säure durch ihre Beständigkeit scharf unterschieden ist, indem sie in wässriger Lösung und auch beim Kochen mit Alkalien oder Säuren *nicht verseift* wird. Wird durch kochende concentrirte Salpetersäure nicht verändert, auch nicht von freiem Chlor, erst schmelzendes Kali zerlegt sie. Schmeckt stark sauer, hinterher unangenehm. Bildet krystallisirende Salze, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, hygroskopisch; ferner:



Mit Fünffach-Chlorphosphor geben die Sulfosäuren Chloride, z. B. die Aethylsulfosäure das Aethylsulfochlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, eine unzerstet bei 177° siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich mit Wasser wieder zersetzt zu Aethylsulfosäure und Salzsäure. Nascirender Wasserstoff reducirt es zu Mercaptan.

Mit Zinkstaub liefert es das Zinksalz einer eigenthümlichen, in Wasser leicht löslichen, syrupösen Säure, der

Aethylsulfinssäure, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{H}$, welche durch weitere Reduction ebenfalls Mercaptan giebt. Ihr Natriumsalz, mit Aethylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, behandelt, giebt Aethylsulfon. Bildet einen dem letzteren isomeren unbeständigen Ester (s. S. 106).

Die **Methylsulfosäure**, $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$, wurde von Kolbe 1845 aus der Verbindung $\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$, dem Trichlormethylsulfochlorid, dargestellt, welches aus der Wechselwirkung von Schwefelkohlenstoff, Chlor und Wasser erhalten worden war. Syrupförmig.

Verwandt mit der Methylsulfosäure sind:

Methandisulfosäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ (s. Derivate der Glycole);

Methantrisulfosäure, $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$ (krystallinisch), u. s. f.

b) **Aethylsulfosäureäthylester**, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, ist isomer dem Schwefligsäureäthylester und als Ester der (beständigen) Aethylsulfosäure nur zur Hälfte verseifbar. Man stellt ihn aus Silbersulfit und Jodäthyl dar. Siedepunkt 213° .

Die Sulfosäureester haben beträchtlich höheren Siedepunkt als die isomeren Schwefligsäureester.

Zur Trennung alkylsulfonsaurer von alkylschwefelsauren Salzen wird mit Anilin auf 170° erhitzt, wobei nur letztere zerfallen (in Olefin und Schwefelsäure).

Constitution. Aus der Bildung der Sulfosäuren aus Thioalkoholen durch Oxydation, und der (indirecten) Umkehrbarkeit dieser Reaction (s. Aethylsulfinsäure) folgt, dass der Schwefel in ihnen *direct an das Alkoholradical* gebunden ist; die Aethylsulfosäure hat daher die Constitution $C_2H_5 \cdot SO_3H$, d. i. wenn man den Schwefel als sechswerthig betrachtet:

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ HO \end{array} > S \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$$

Hieraus folgt die Constitution des Natriumsulfits zu $Na-(SO_3Na)$, die des hypothetischen Schwefligsäurehydrats zu $H-(SO_3H)$, die der Schwefelsäure zu $H-O-(SO_3H)$.

Die leicht verseifbaren eigentlichen Schwefligsäureester enthalten daher offenbar den Schwefel *nicht direct*, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden:

Aethylschweflige Säure: $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2H$;
Schwefligsäureäthylester, $C_2H_5 \cdot O \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5$ oder $SO(OC_2H_5)_2$.

7. Ester von drei- und mehrbasischen Säuren.

Ester der Phosphorsäure: $PO(OR)_3$, $PO(OR)_2(OH)$, und $PO(OR)(OH)_2$ (R = Alkyl), existiren; auch solche der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure. Mit jenen der beiden letzteren sind verwandt die Phosphinsäuren etc. (s. Phosphine).

Desgleichen existiren Ester der Borsäure und der Kieselsäure.

8. Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure. (Nitrile und die isomeren Isonitrile.)

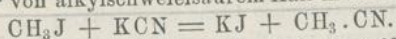
Die Cyanwasserstoffsäure, NCH (s. Cyanverbindungen), liefert durch Austausch ihres Wasserstoffatoms gegen Alkoholradicale zwei Classen von Abkömmlingen, welche man beide nicht als Ester bezeichnen kann, da sie bei Verseifung nicht rückwärts in Alkohol und Blausäure, sondern nach anderer Richtung zerfallen.

α. Cyanide der Alkoholradicale, Nitrile.

Farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten oder feste Körper von nicht unangenehmem, ätherischem, schwach lauchartigem

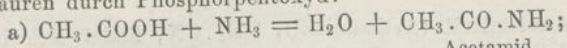
Geruche, leichter als Wasser, und gegen dieses relativ beständig. Die Anfangsglieder sind mit Wasser mischbar, die höheren darin unlöslich. Sie sieden ungefähr bei gleicher Temperatur wie die zugehörigen Alkohole.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodalkyl mit Cyan-
kalium, oder von alkylschwefelsaurem Kali mit Ferrocyan-
kalium.



Methylcyanid

2. Aus den einbasischen Säuren, welche ein Atom Kohlenstoff mehr als die nach 1. zu verwendenden Alkohole enthalten, durch Destillation ihrer Ammoniaksalze, und Behandlung der zunächst unter Wasserabspaltung gebildeten Verbindungen, der *Säureamide* (s. diese), mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Phosphorpentoxyd (*Hofmann*), auch Phosphorpen-
chlorid oder -sulfid; auch wohl direct aus den Ammoniaksalzen der Säuren durch Phosphorpentoxyd:



Acetamid

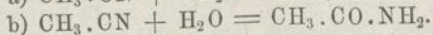
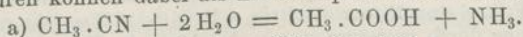


Zufolge dieser Bildungsweise heissen die Körper auch Nitrile der einbasischen Säuren, z. B. $\text{CH}_3\text{.CN} =$ Methylcyanid = Acetonitril; $\text{C}_2\text{H}_5\text{.CN} =$ Propionitril etc.

3. Die höheren Nitrile ($\text{C} > 5$) entstehen aus den Amiden der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe, wie aus den gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden primären Aminen, durch Brom und Natronlauge (*Hofmann*). Siehe „Säureamide“.

4. Aus den Oximen der Aldehyde (s. d.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Verhalten. 1. Die Nitrile sind sehr reactionsfähige Körper, welche durch verseifende Mittel: Kochen mit Säuren, mit Alkalien, Ueberhitzen mit Wasser zerfallen in diejenigen Säuren, aus welchen sie auch dargestellt werden, und Ammoniak (die Amide der Säuren können dabei als Zwischenproducte entstehen):



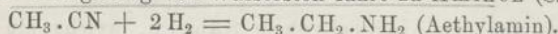
Es ist dies eine *sehr wichtige Reaction*, weil sie von den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{.OH}$ zu den um ein Kohlenstoffatom reiche-

ren Säuren der Essigsäurereihe $C_nH_{2n+1}.COOH$ führt. (Dumas, *Malaguti, Le Blanc*, sowie *Frankland und Kolbe*, 1847).

2. So wie durch Anlagerung von Wasser an Methylcyanid Acetamid, so entsteht mit Schwefelwasserstoff Thiacetamid.

3. Durch Addition von Chlorwasserstoff entstehen Amidchloride oder Imidchloride (s. diese); durch die von Ammoniakbasen: Amidine (s. diese). Auch Halogene addiren sich, wodurch leicht zersetzliche Verbindungen entstehen (siehe Säurederivate).

4. Anlagerung von Wasserstoff führt zu Aminen (S. 123):



5. Durch metallisches Kalium oder durch Salzsäuregas tritt mehrfach Polymerisation ein; so giebt Methylcyanid das Kyanmethin (siehe d.), eine einsäurige, monokline Prismen bildende Base.

Der „o. N.“ (S. 27) der Nitrile wird durch Anhängen von „-nitril“ an den Namen des Kohlenwasserstoffes mit gleicher Kohlenstoffzahl gebildet.

Constitution. Siehe bei Isonitrilen.

Acetonitril (Aethannitril), $CH_3.CN$, findet sich in den Destillationsproducten der Zuckerschlempe und im Steinkohlen-theer. S.-P. 82°. Brennbar. Mit Wasser mischbar.

Propionitril (Propannitril), $C_2H_5.CN$, Butyronitril, $C_3H_7.CN$, Valeronitril, $C_4H_9.CN$, sind angenehm bittermandelartig riechende Flüssigkeiten. Palmitonitril, $C_{15}H_{31}.CN$, ist paraffinähnlich.

Auch Cyanverbindungen ungesättigter Alkoholradicale existiren, z. B. Allylcyanid, $C_3H_5.CN$ (siehe Crotonsäure).

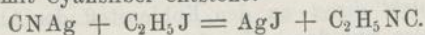
Knallsäure. Durch Erwärmen von Alkohol mit Salpetersäure und Mercurinitrat entsteht Knallquecksilber, Quecksilberfulminat, $C_2HgN_2O_2$; seidenglänzende Prismen, die durch Erhitzen oder Stoss äusserst heftig explodiren. Findet zum Füllen der Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. f. ausgedehnte Verwendung. Concentrirte Salzsäure zersetzt es zu Ameisensäure und Hydroxylamin; intermediär entsteht Formylchloridoxim, $CHCl = N.OH$ (s. d.; *Scholl*, B. 27, 2816; *Nef*, A. 280, 303). Das analoge Knallsilber ist noch explosiver. Die freie Knallsäure ist höchst unbeständig.

Die Constitution der Knallsäure ist noch fraglich. Gegen *Kekulé's* Formel eines Nitroacetonitrils, $CH_2(NO_2).CN$ spricht vor Allem die Spaltung durch Salzsäure (s. o.). Vielleicht ist die Verbindung als Oxim des Kohlenoxyds, Carbyloxim, $C = N.OH$ bzw. $[C = N.OH]_2$ zu betrachten (Lit. s. o.); vergl. indess auch B. 26, 1403; *Journ. Chem. Soc.* 45, 15.

β. Isocyanide, Isonitrile oder Carbylamine.

Farblose, in Wasser schwer oder nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von schwach alkalischer Reaction, unerträglichem, furchtbarem Geruche und giftigen Eigenschaften, welche etwas niedriger wie die Nitrile sieden.

Bildung. 1. Durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit Cyansilber (*Gautier*), wobei zunächst eine Doppelverbindung mit Cyansilber entsteht:

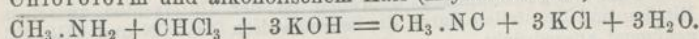


Aethylisocyanid

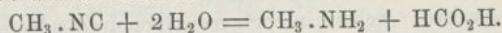
Mit Cyankalium entstehen nach S. 117 die Nitrile.

2. Bei der Destillation von alkylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, neben den Nitrilen, in geringer Menge.

3. Aus primären Aminen (siehe diese) bei Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali (*Hofmann* 1869):



Verhalten. 1. Die Isonitrile sind von den Nitrilen fundamental verschieden durch ihr Verhalten gegen Wasser oder verdünnte Säuren; mit ersterem zerfallen sie beim Ueberhitzen, mit letzteren leicht in der Kälte in Ameisensäure und in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminbasen, aus welchen sie auch dargestellt werden können:



Gegen Alkalien sind sie sehr beständig.

2. Die Isonitrile sind hingegen fähig, Halogene, Salzsäure, Schwefelwasserstoff etc. zu addiren, wobei andere Verbindungen als aus den Nitrilen entstehen, z. B. mit Salzsäure krystallinische Substanzen, welche von Wasser mit Heftigkeit in Amine und Ameisensäure zerlegt werden.

3. Einzelne Isonitrile gehen beim Erhitzen auf höhere Temperatur in die isomeren Nitrile über.

Methylisocyanid, $\text{CH}_3.\text{NC}$. Siedepunkt 58° .

Aethylisocyanid, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NC}$. Siedepunkt 82° .

Constitution. Die Constitution der Nitrile folgt aus ihrer engen Beziehung zu den Säuren. Das Kohlenstoffatom der Cyangruppe —CN bleibt bei Einwirkung verseifender Mittel an das Alkoholradical gebunden und steht also in *directer Bindung* mit dem Kohlenstoffatom desselben. Der Stickstoff wird hingegen als

Ammoniak abgespalten und ist also *nicht* direct ans Alkoholradical gebunden. Mithin hat Acetonitril die Constitution: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$.

Bei den Isonitrilen ist es umgekehrt der *Stickstoff*, welcher, wie aus ihren nahen Beziehungen zu den Aminbasen hervorgeht, *direct* an das *Alkoholradical* gebunden sein muss, da die Amine aus den Isonitrilen sowohl leicht darstellbar als auch in sie leicht überführbar sind. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe hingegen wird bei der Zersetzung durch Säure abgespalten und ist mithin *nicht direct* an den Kohlenstoff des Alkoholradicals gebunden, also nur durch Vermittelung des Stickstoffs. Es ergibt sich daher die Constitutionsformel der Isonitrile zu R-NC , also entweder $\text{R-N}\equiv\text{C}$, z. B. Methylcarbylamin, $\text{CH}_3\text{-N}\equiv\text{C}$, oder $\text{R-N}=\text{C}=\text{}$, mit ungesättigtem Kohlenstoffatom (vgl. *Nef*, A. 270, 269).

Für den gewöhnlichen Gebrauch ist der Unterschied zwischen Nitrilen und Isonitrilen durch die Schreibweisen $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ und $\text{CH}_3\cdot\text{NC}$ genügend ausgedrückt.

D. Stickstoffbasen der Alkoholradicale.

Durch Einführung von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff in das Ammoniak resp. seine Salze entsteht die wichtige Classe der Ammoniakbasen oder Amine und Ammoniumbasen der Alkoholradicale.

Die Amine, welche niedrigere Alkoholradicale enthalten, sind dem Ammoniak ausserordentlich ähnlich und selbst stärker basisch. Sie besitzen ammoniakalischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren weisse Nebel, vereinigen sich mit Salzsäure (etc.) unter Wärmeentwicklung zu Salzen, und liefern mit Platinchlorid und Chlorgold Doppelsalze. Sie fällen ferner viele Metallsalze; ein Ueberschuss löst die Fällungen oft wieder auf.

Die Anfangsglieder dieser Classe sind brennbare Gase. Die folgenden Glieder sind niedrig siedende Flüssigkeiten, zunächst wie jene in Wasser noch leicht löslich; indess nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffatomgehalt die Löslichkeit in Wasser und die Flüchtigkeit ab. Die höchsten Glieder der Reihe sind geruchlose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanzen von hohem Siedepunkte und basischem Charakter.

Alle Aminbasen sind beträchtlich leichter wie Wasser.

Die Ammoniumbasen sind feste, leicht zerfliessliche Basen von dem Kalihydrat äusserst ähnlichen Eigenschaften.

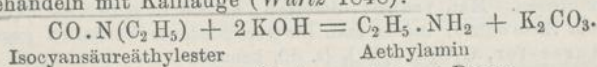
Eintheilung. Man theilt die Stickstoffbasen der Alkoholradicale, je nachdem, ob sie ein, zwei, drei oder vier Alkoholradicale enthalten, ein in *primäre* oder Aminbasen, *secundäre* oder Imidbasen, *tertiäre* oder Nitrilbasen und *quaternäre* Basen; die drei ersteren leiten sich von Ammoniak, NH_3 , die letzteren vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd, $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, ab.

Amine oder Ammoniakbasen			Ammoniumbasen
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
$\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ Methylamin Gas (S.-P. -6°)	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ Dimethylamin (S.-P. 7°)	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Trimethylamin (S.-P. 3°)	$\text{N}(\text{CH}_3)_4 \text{J}$ Tetramethyl- ammoniumjodid
$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ Aethylamin (S.-P. 19°)	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Diäthylamin (S.-P. 56°)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Triäthylamin (S.-P. 89°)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{OH}$ Tetraäthylammo- niumhydroxyd
etc.	etc.	etc.	etc.

Die Alkoholradicale können gesättigte oder ungesättigte sein.

Vorkommen. Einzelne Substanzen dieser Reihe finden sich in der Natur, so das Methylamin und Trimethylamin (s. u.).

Bildungsweisen. 1. Aus *Isocyansäureäthern* (s. d.) durch Behandeln mit Kalilauge (Wurtz 1848):

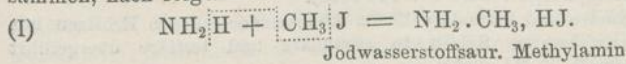


Diese Bildungsweise führt zu primären Basen.

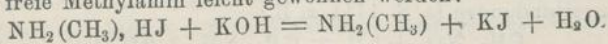
1^a. Auch die Sulfoisocyansäureäther, die Senföle (s. diese), geben beim Erhitzen mit concentrirten Säuren diese Basen.

2. Durch directe Einführung der Alkoholradicale in das *Ammoniak*, indem man letzteres in concentrirter Lösung mit Jodmethyl, Chloräthyl etc., auch Methylnitrat, erhitzt.

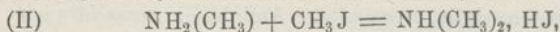
Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom gegen ein Alkoholradical ausgetauscht, und die entstehende Base tritt mit dem gleichzeitig sich bildenden Halogenwasserstoff zu einem Salze zusammen, nach folgendem Schema:



Aus diesem Salze kann durch Destillation mit Kalihydrat das freie Methylamin leicht gewonnen werden:



Das Methylamin kann sich nun aufs Neue mit Jodmethyl vereinigen zu jodwasserstoffsauerm Dimethylamin:

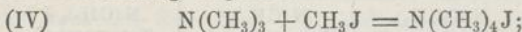


welches wieder mit Kalihydrat die freie Base liefert, die dann zum dritten Male mit Jodmethyl in Reaction treten kann:



durch erneute Destillation des entstandenen Productes mit Kalihydrat entsteht schliesslich das freie Trimethylamin.

Das Trimethylamin endlich kann nochmals mit Jodmethyl eine Verbindung eingehen:



die so entstehende Substanz, das Tetramethylammoniumjodid, ist nun aber kein Salz einer Aminbase mehr, sondern das einer Ammoniumbase, und wird durch Destillation mit Kalilauge nicht mehr zersetzt.

Durch Verwendung mehrerer ungleicher Alkyljodide statt des Methyljodids gelangt man zu Basen, welche verschiedene Alkoholradicale gleichzeitig enthalten, d. h. zu „gemischten“ Aminen etc., z. B.: $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7) =$ Propyläthylmethylamin.

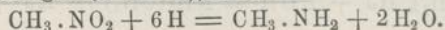
Die oben gegebenen Gleichungen (I) bis (IV) verlaufen in Wirklichkeit nicht strenge nach einander, sondern gleichzeitig neben einander. Man erhält daher zunächst ein Gemisch aller drei zu erwartenden Aminbasen. Man trennt dieselben, da fractionirte Destillation nicht zum Ziele führt, indem man ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxalsäureester, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (s. d.), benutzt.

Methylamin erzeugt mit demselben wesentlich: 1) Dimethyloxamid, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}.\text{CH}_3)_2$ (fest), neben etwas 2) Monomethyloxamid-säureester, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH}.\text{CH}_3)$ (flüssig); Dimethylamin hingegen 3) Dimethyloxamid-säureäthylester, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (flüssig). Trimethylamin wirkt auf Oxalester nicht ein. Beim Erwärmen des Reactionsproductes auf dem Wasserbade destillirt letztere Base allein ab; die zurückbleibenden Verbindungen werden getrennt (s. B. 3, 776; 8, 760) und einzeln durch Destillation mit Kali zerlegt, wobei 1) und 2) Methylamin, 3) Dimethylamin liefert.

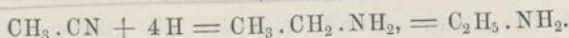
Andere Trennungen der drei Classen von Aminen beruhen auf ihrem Verhalten gegen Benzolsulfochlorid (s. d.; B. 23, 2962) und gegen Metaphosphorsäure (B. 26, 1020).

Primäre und secundäre Basen können auch durch Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in secundäre und tertiäre übergeführt werden (z. B. B. 24, 1678).

3. Die Nitroverbindungen liefern bei der Reduction primäre Aminverbindungen (s. S. 111), z. B.:



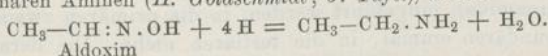
4. Durch Behandeln der *Nitrile* und auch der *Blausäure* mit nascirendem Wasserstoff (S. 118; *Mendius*, 1862):



4^a. Die Isonitrile zersetzen sich mit Salzsäure unter Bildung der primären Aminbasen, aus denen sie auch entstehen (Seite 119).

5. Primäre Amine (C < 6) stellt man nach *Hofmann* durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf die *Amide* der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren dar (siehe Amide).

6. Aus den Aldehyden und Ketonen. Die *Oxime* (S. 147) resp. die *Hydrazone* (S. 143 und 152) dieser Verbindungen sind reducirbar zu primären Aminen (*H. Goldschmidt*; *J. Tafel*), z. B.:



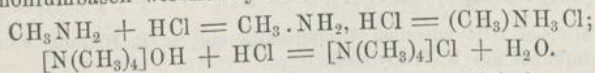
7. Trimethylamin ist gut darstellbar durch Erhitzen von Form-aldehyd mit Salmiaklösung; Methylamin durch Reduction von Hexa-methylentetramin (aus Formaldehyd und Ammoniak). *Bull. Soc. Chim.* (1895) 13, 135, 533.

Isomerien. Unter den Aminbasen existiren zahlreiche Isomerien, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

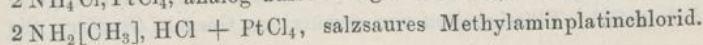
	C ₂ H ₇ N	C ₃ H ₉ N	C ₄ H ₁₁ N
Isomer	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2(\text{C}_3\text{H}_7) \\ \text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9) \\ \text{NH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \text{ und } \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \right.$

Diese Art der Isomerie ist gleicher Art wie jene der Aether (S. 102), nämlich Metamerie. Ausserdem können von (C₃H₇) an noch die Isomerien der Alkoholradicale in Erscheinung treten. Es können der Theorie nach ebenso viel Amine C_n als Alkohole C_n + 1 existiren.

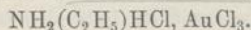
Verhalten. 1. Allgemeines Verhalten s. o. Bei der Salz-bildung verhalten sich die Amine genau wie Ammoniak; die Ammoniumbasen wie Kalihydrat:



Die entstehenden Salze sind weisse, krystallinische, wasser-lösliche, oft zerfliessliche Verbindungen. Die salzsauren Salze treten mit Platinchlorid zu meist krystallisirten Platindoppel-verbindungen zusammen, welche dem Ammoniumplatinchlorid, 2NH₄Cl, PtCl₄, analog zusammengesetzt sind; also z. B.:



Aehnliches gilt für die Chlorgold-doppelsalze, z. B.:



2. Durch verseifende Mittel, wie Alkalien, Säuren, werden die Stickstoffbasen der Alkoholradicale *nicht verändert*, auch schwer durch oxydirende Mittel (s. B. S. 1237).

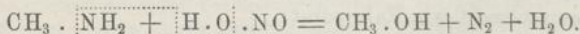
3. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Classen der Aminbasen beruht darauf, dass in den primären Basen noch zwei, in den secundären noch ein Wasserstoffatom, in den tertiären keines mehr *durch Alkoholradical ersetzbar* ist. An Stelle des Wasserstoffs können auch Säureradical, z. B. Acetyl, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (s. Säureamide), eingeführt werden, in die primären zweimal, in die secundären einmal, in die tertiären nicht. Die derart aus isomeren Aminen entstehenden Producte sind durch die Analyse von einander zu unterscheiden. So giebt Propylamin mit Jodmethyl die Base $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_3\text{H}_{13}\text{N}$; das isomere Aethylmethylamin die Base $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3) = \text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$; das gleichfalls isomere Trimethylamin endlich, $(\text{CH}_3)_3\text{N} = \text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, bleibt unverändert.

Die primären Basen unterscheiden sich von den anderen weiter durch ihr Verhalten gegen Chloroform, Schwefelkohlenstoff, salpetrige Säure und Metaphosphorsäure (s. o.).

4. Mit Chloroform und alkoholischem Kali reagiren nur die primären Basen unter Bildung von Isonitrilen (S. 119).

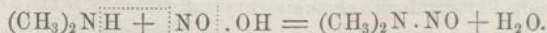
5. Mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erwärmt, reagiren nur die primären und secundären Basen unter Bildung von Dithiocarbaminsäurederivaten (s. d.); nur die primären können dann in Senföle (s. d.) übergeführt werden.

6. Salpetrige Säure wirkt auf die primären Basen unter Bildung der Alkohole, z. B.:



Hierbei tritt zuweilen Umlagerung ein, z. B. Bildung von Isopropylalkohol aus N-Propylamin.

Secundäre Basen hingegen liefern mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen, z. B. „Dimethylnitrosamin“:

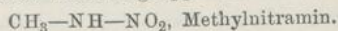


Diese „Nitrosamine“ sind neutrale, unzersetzt siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von gewürzigem Geruch (Geuther). Sie

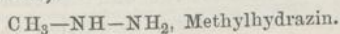
regenerieren bei der Behandlung mit starken Reduktionsmitteln die secundären Basen, auch beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure. Hingegen können sie durch schwache Reduktionsmittel in Hydrazine (S. 128) umgewandelt werden. Sie leisten zur Reinigung der secundären Basen oft vortreffliche Dienste.

Auf tertiäre Amine wirkt salpetrige Säure nicht ein.

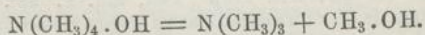
6a. Durch indirecte Einwirkung von Salpetersäure (B. 22, Ref. 295; 2S, 403) entstehen *Nitramine*, d. i. Amine, in welchen ein Aminwasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt ist, z. B.:



Desgleichen entstehen durch indirecte Einführung einer Amingruppe die *Hydrazine* (S. 128):



7. Während die Aminbasen aus ihren Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt werden, sind aus den quaternären Salzen durch Kalihydrat die freien Basen nicht darstellbar, weil letztere so stark, wenn nicht stärker basisch als Kalihydrat sind. Hingegen verhalten sich jene Salze wie halogenwasserstoffsäure, z. B. gegen Silbernitrat. Die zugehörigen Basen, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, können aus ihnen durch feuchtes Silberoxyd abgeschieden werden. Dieselben sind dem Kalihydrat ausserordentlich ähnlich. Sie können nicht unzerstört destillirt werden, sondern zerfallen bei der Destillation unter Rückbildung der tertiären Base, wobei die Tetramethylbase ausserdem Methylalkohol, die homologen Basen Olefin und Wasser bilden:



Sie sind von grossem Interesse für die Erkenntniss der Valenz des Stickstoffs, indem sie schwerer durch dreiwertigen als durch fünfwerthigen Stickstoff zu erklären sind (vgl. Trimethylsulfoniumhydroxyd). Mit letzterer Annahme stimmt auch überein, dass die Salze: $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$ identisch sind (V. Meyer u. Lecco); endlich wurden bei quaternären Ammoniumsalzen optisch active Isomere angetroffen (s. S. 26), was am einfachsten durch die Asymmetrie des fünfwerthigen Stickstoffs erklärt wird.

8. Die quaternären Jodide spalten sich beim Erhitzen rückwärts in tertiäre Base und Jodalkyl. Sie vereinigen sich mit zwei oder vier Atomen Brom oder Jod zu *Tri-* und *Pentabromiden*, *-jodiden*, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{J}_4$ (dunkle Nadeln); $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{J}_2$ (lasurblaue Nadeln). Dieselben sind als additionelle

Verbindungen aufzufassen, da sie ihr überschüssiges Halogen leicht wieder verlieren. Auch Hepta- und Enneajodide existiren.

9. Primäre und secundäre Amine geben mit unterchloriger Säure die unbeständigen und stechend riechenden *Chloramine*, indem der Amid-(Imid-)wasserstoff durch Chlor ersetzt wird.

10. Viele Amine bilden relativ beständige *Hydrate* (B. 27, R. 579).

Methylamin, CH_3NH_2 . *Vorkommen* in *Mercurialis perennis* und *annua* („*Mercurialin*“); im Knochendestillat, im Holzdestillat, in der Häringslake. *Entsteht* bei manchen Zersetzungen organischer Verbindungen, z. B. aus Alkaloiden, aus Caffein durch Kochen mit Baryhydrat; aus salzsaurem Trimethylamin durch Erhitzen.

Darstellung aus Acetamid, Brom und Natronlauge (B. 18, 2737) oder aus Trimethyldiamin durch Reduction (s. B. 26, R. 932). Dem Ammoniak sehr ähnliches Gas, aber stärker basisch und in Wasser leichter löslich; sein Geruch ist zugleich ammoniakalisch und etwas fischartig. Unter -6° flüssig. Es brennt mit gelblicher Flamme. In wässriger Lösung fällt es wie Ammoniak viele Metallsalze und löst oft die entstandenen Hydroxyde wieder auf.

Löst zum Unterschiede von Ammoniak Nickel- und Kobalhydroxyd nicht.

Das salzsaure Salz, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{HCl}$, bildet grosse zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Blätter; das Platinsalz goldgelbe Schuppen oder hexagonale Tafeln. Das Sulfat giebt mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ einen Alaun. Auch ein Carbonat existirt.

Methylchloramin, CH_3NHCl , aus Methylamin, siehe oben.

Methylnitramin, CH_3NHNO_2 , ist aus Methylurethan dargestellt worden (B. 22, Ref. 295). Fest, Sm.-P. 38° . Hat sauren Charakter, indem das Imidwasserstoffatom gegen Metall ersetzt werden kann. Reduction giebt Methylhydrazin. Ueber Isonitramine: B. 28, 2299.

Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. *Vorkommen*. Im Peruguano, im Holzessig. *Entsteht* auch bei der Zersetzung des Nitrosodimethylanilins (s. d.) durch Natronlauge. Gas, unter $+7^\circ$ flüssig.

Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. In der *Natur* ziemlich verbreitet: in *Chenopodium vulvaria*, in *Arnica montana*, in den Blüten von *Crataegus oxyacantha*, des Birnbaumes etc.; ferner in der Häringslake (*Wertheim*). *Entsteht* als Zersetzungsproduct des Betaïns der Runkelrübe, daher bei der Destillation der Schlempe, neben Ammoniak, Dimethylamin etc., Methylalkohol, Acetonitril. *Darstellung*: A. 267, 254. Ammoniakalisch und durchdringend fischartig riechendes Gas, unter $+3^\circ$ flüssig.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, entsteht in grosser Menge direct aus Ammoniak und Jodmethyl. Weisse Nadeln oder grosse Prismen von bitterem Geschmack.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$. Feine, leicht zerfliessliche Nadeln. Bildet viele (giftige) Salze, z. B. auch Platindoppelsalz, Sulfid und Polysulfid, Cyanid etc.

Aethylamin, $C_2H_5NH_2$. Zur Darstellung nach *Hofmann* dient das rohe Aethylchlorid, ein Nebenproduct der Chloralddarstellung. Flüssigkeit, S.-P. $+19^\circ$; ist stärker basisch als Ammoniak, von stark ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Mit Wasser unter Wärmeentwicklung in jedem Verhältniss mischbar. Angezündet verbrennt es mit gelber Flamme.

Löst Thonerde, nicht Eisenoxydhydrat, schwer Kupferoxydhydrat, nicht Cadmiumoxydhydrat.

Aethylstickstoffchlorid, $C_2H_5.NCl_2$, aus der vorigen Verbindung durch Chlorkalk erhalten; gelbes, höchst stechend riechendes Oel.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$. Siedepunkt 56° . Löst Zinkoxydhydrat nicht.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$. In Wasser nur wenig lösliche, ölige, stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 89° . Die mit Metallsalzen erzeugten Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels meist unlöslich.

N.-Propylamin, $C_3H_7.NH_2$. Siedepunkt 49° .

Iso-Propylamin, $C_3H_7.NH_2$. Siedepunkt $31,5^\circ$.

Aethylmethylamin, $(C_2H_5)NH(CH_3)$. Siedepunkt 34 bis 35° .

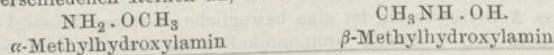
Vinylamin, $(C_2H_3)NH_2$. S.-P. 55° . Leicht zersetzliche Base.

Hexadecylamin, $(C_{16}H_{33})NH_2$. Blätterig krystallinische, paraffinähnliche Base ohne Geruch, vom Schmelzpunkt 45° .

Tricetylamin, $(C_{16}H_{33})_3N$. Feste Masse.

Anhang: Hydroxylamine, Hydrazine und Diazoverbindungen.

Die Alkylhydroxylamine, welche sich vom Hydroxylamin, $NH_2.OH$, ableiten, ähnlich wie die Amine vom Ammoniak, gehören zwei verschiedenen Reihen an, z. B.:

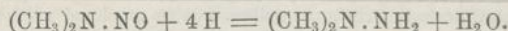


Die Körper der ersten Reihe, aus Oximäthern zu erhalten (S. 147), sind als ätherartige Verbindungen ziemlich beständig und reduciren alkalische Kupferoxydlösung (*Fehling's Lösung*) nicht; die Körper der zweiten Reihe, welche ebenfalls aus gewissen Oximderivaten, ausserdem aber auch bei der Reduction der Nitrokohlenwasserstoffe (S. 111) und durch Alkylierung des freien Hydroxylamins (B. 27, Ref. 496) entstehen, reduciren *Fehling's Lösung* schon in der Kälte und gehen durch

weitere Reduction in primäre Amine über (B. 23, 3597; 24, 3528; 25, 1714; 27, 1350).

β -Methylhydroxylamin, Sm.-P. 42^o, und β -Aethylhydroxylamin, Sm.-P. 58^o, bilden farblose zersetzliche Prismen (B. 26, 2514).

Als Hydrazine bezeichnet man nach E. Fischer (Ann. 190, 67; 199, 281, 294) eine Reihe eigenthümlicher, meist flüssiger, den Aminen sehr ähnlicher Basen, welche zwei Atome Stickstoff im Molecül enthalten und sich vom „Diamid“ oder „Hydrazin“, H_2N-NH_2 (Curtius und Jay, J. pr. Ch. (2) 39, 27), ableiten. Von den Aminen unterscheiden sie sich besonders durch ihre Fähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung (Fehling'sche Lösung), meist schon in der Kälte, zu reduciren, und durch ihre geringe Resistenz gegen oxydirende Mittel. Gegen Reducionsmittel sind sie indess sehr beständig. Sie entstehen z. B. durch Einwirkung nasirenden Wasserstoffs auf die Nitrosamine (S. 125); weiteres s. u.:

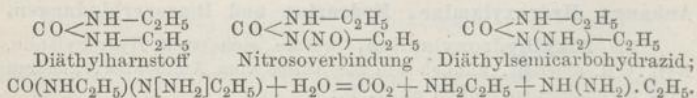


Je nachdem ein, zwei etc. Wasserstoffatome des Diamids gegen Alkoholradicale [R] ersetzt sind, unterscheidet man z. B. primäre Hydrazine, $R.NH-NH_2$, und secundäre; letztere können wieder symmetrisch, $R.NH-NH.R$, oder asymmetrisch, $R_2:N-NH_2$, sein.

Dem symmetrischen Typus entsprechen die aromatischen Hydrazoverbindungen (s. d.).

Methylhydrazin, $CH_3-NH-NH_2$. S.-P. 87^o (A. 253, 5).

Aethylhydrazin, $C_2H_5-NH-NH_2$. Behandelt man Diäthylharnstoff (s. d.) mit salpetriger Säure, so entsteht eine Nitrosoverbindung, welche durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in das „Diäthylsemicarbohydrazid“ verwandelt wird. Letzteres zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin:



Das Aethylhydrazin ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von ätherischem und schwach ammoniakalischem Geruch, die bei 100^o siedet. Ist sehr hygroskopisch; bildet an feuchter Luft weisse Nebel; ist in Wasser und Alkohol unter Wärmentwicklung löslich und wirkt ätzend auf Kork und Kautschuk.

Diäthylhydrazin, $(C_2H_5)_2N-NH_2$, aus Diäthylnitrosamin (s. o.). Ist dem Aethylhydrazin sehr ähnlich. Quecksilberoxyd oxydirt zu

Tetraäthyltetrazon, $(C_2H_5)_2=N-N=N-N=(C_2H_5)_2$, einem farblosen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark basischen Oel.

Verhalten der Hydrazine gegen *Aldehyde* und *Ketone* s. d. Weiteres über Hydrazinderivate s. bei Diazoessigester und Aminoguanidin.

Die Constitution der Hydrazine ergibt sich aus ihren Bildungsweisen. Da z. B. im Diäthylnitrosamin, $(C_2H_5)_2N-NO$, die Nitrosogruppe wegen ihrer leichten Abspaltbarkeit (S. 125) nicht an den Kohlenstoff, sondern nur an den Stickstoff des Amins gebunden sein kann, so hat man die gleiche Atomverbindung für das durch Reduction entstehende Hydrazin anzunehmen.

Die Diazoverbindungen der Fettreihe leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von zwei an *einem* Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatomen durch die zweierthige Diazogruppe, $-N=N-$, ab (vgl. dagegen Diazoverbindungen der Benzolreihe). Ihre Constitution wurde an dem Diazoessigester (s. d.; *Curtius*, J. pr. Chem. (2) 38, 396) als dem ersten Vertreter dieser Körperklasse ermittelt.

Diazomethan, CH_2N_2 , ein gelbes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, ausserordentlich reactionsfähig, wurde auf complicirtem Wege erhalten (v. *Pechmann*, B. 28, 855).

E. Phosphor-, Arsen- etc. Verbindungen.

1. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

Wie vom Ammoniak, so leiten sich vom Phosphorwasserstoff durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff Verbindungen ab: die primären, secundären und tertiären Phosphine, zu welchen gerade wie bei den Aminen quaternäre Verbindungen, Phosphoniumbasen, hinzutreten. Die ersteren sind den Aminen in der Zusammensetzung und einigen Eigenschaften ganz entsprechend; z. B. auch *nicht verseifbar*; von ihnen aber dadurch unterschieden, dass sie

1) dem kaum mehr basischen Charakter des Phosphorwasserstoffs entsprechend, theilweise nur schwache Basen sind, die nicht auf Lackmus wirken.

Die Salze des Monäthylphosphins zersetzen sich mit Wasser, nicht aber die Salze der secundären und tertiären Verbindungen: die Alkoholradicale sind von schwach basificirender Wirkung.

2) die Leichtentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs widerspiegeln und demgemäss sich an der Luft sehr energisch oxydiren und leicht von selbst entzünden;

3) bei vorsichtiger Sauerstoffzufuhr zu Säuren oder Oxyden, welche sich von der Phosphorsäure ableiten, oxydirt werden, und sich auch zum Theil mit Schwefel oder Halogen verbinden.

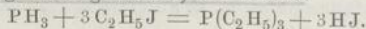
Sie besitzen, entsprechend dem unangenehmen Geruch des Phosphorwasserstoffs, einen äusserst starken betäubenden Geruch;

das Aethylphosphin z. B. hat einen wahrhaft bewältigenden Geruch, und erzeugt auf der Zunge und bis tief in den Schlund hinab einen intensiv bitteren Geschmack.

U e b e r s i c h t.

Phosphine			Phosphoniumbas.
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
(CH ₃)PH ₂ Methylphosphin Gas, Siedep. —14°	(CH ₃) ₂ PH Dimethylphosphin Flüss., Siedep. 25'	(CH ₃) ₃ P Trimethylphosphin Flüss., Siedep. 41° rauchend	(CH ₃) ₄ PJ und (CH ₃) ₄ P.OH Tetramethylphosphoniumhydroxyd
selbstentzündlich			
liefern durch Oxydation			kaliähnlich: giebt beim Erhitzen CH ₄ und
mit rauchender Salpetersäure		an der Luft	
(CH ₃)PO(OH) ₂ Methylphosphorsäure paraffinähnlich Schmelzp. 105°	(CH ₃) ₂ PO(OH) Dimethylphosphinsäure Schmelzp. 76°	(CH ₃) ₃ PO Trimethylphosphinoxyd zerf. Nadeln Schmelzp. 240°	

Bildung. 1) Die tertiären Phosphine entstehen direct aus Phosphorwasserstoff und Alkyljodid, neben quaternären Verbindungen, analog Bildungsweise 2) der Amine:



2) Primäre und secundäre Phosphine bilden sich hingegen nach *A. W. Hofmann* (1871) aus Jodphosphonium und Alkyljodiden beim Erhitzen mit Zinkoxyd, z. B.:

$$2C_2H_5J + 2PH_4J + ZnO = 2P(C_2H_5)_2, HJ + ZnJ_2 + H_2O,$$

und können von einander getrennt werden durch die (S. 129) erwähnte Zersetzlichkeit der Salze der primären Phosphine durch Wasser.

3) Ferner entstehen die tertiären Phosphine (nach *Thénard* 1846, erste Beobachtung) aus Phosphorcalcium und Alkyljodid;

4) aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl.

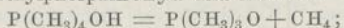
5) Die Phosphoniumverbindungen entstehen durch Vereinigung von tertiären Verbindungen mit Halogenalkyl, und sind den Ammoniumverbindungen sehr ähnlich.

Methylphosphin, CH₃.PH₂ (*Hofmann*), ist ein in Alkohol und Aether leicht lösliches, neutral reagirendes, selbstentzündliches Gas von furchtbarem Geruch.

Trimethylphosphin, $P(CH_3)_3$, geht an der Luft über in Trimethylphosphinoxyd, $P(CH_3)_3O$ (siehe obige Tabelle), das unzersetzt destillirt und von sehr beständigem Charakter ist.

Mit Schwefel bildet das Phosphin ein dem Oxyd analoges Sulfid, mit zwei Atomen Chlor ein Dichlorid, $P(CH_3)_3Cl_2$; mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich zu einer in charakteristisch rothen Blättchen krystallisirenden Verbindung (empfindliche Reaction; Hofmann).

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $P(CH_3)_4OH$. Im Gegensatz zum entsprechenden Ammoniumhydroxyd zersetzt es sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methan:

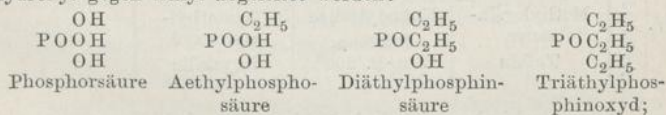


desgleichen die Tetraäthylverbindung unter Bildung von Aethan etc.

Das Triäthylphosphin, $P(C_2H_5)_3$, besitzt keine alkalische Reaction; es riecht in concentrirtem Zustande betäubend, in verdünntem sehr angenehm hyacinthenähnlich.

Die Tendenz des Phosphors, in fünfwerthigen Zustand überzugehen, äussert sich bei diesen Verbindungen in charakteristischer Weise. — Die Gruppe $P(CH_3)_4$ ist ein stark positives, einwerthiges, die Gruppe $P(CH_3)_3$ ein stark positives, zweiwerthiges Radical; erstere ist mit den Alkalimetallen, letztere mit dem Calciummetall vergleichbar. Der Metalloidcharakter des Phosphors geht also durch Hinzutreten der Alkylgruppen in einen mehr metallischen Charakter über.

Die erwähnten Phosphorsäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyde können von der Phosphorsäure durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl abgeleitet werden:



die ersteren lassen sich auch als Alkoholabkömmlinge der phosphorigen resp. unterphosphorigen Säure auffassen, aber nicht als deren Ester, da sie nicht verseifbar sind.

2. Arsenverbindungen der Alkoholradicale.

Entsprechend der Aehnlichkeit des Arsens mit Phosphor und Stickstoff leiten sich auch vom Arsen Alkylverbindungen ab. Jedoch unterscheiden sich dieselben, im Einklang mit dem schon mehr metallischen Charakter des Arsens, von den vorigen Verbindungen dadurch, dass das Arsen neben Alkoholradicalen minder leicht Wasserstoff, als electronegative Elemente, wie Chlor und Sauerstoff, zu binden vermag. Analoga des Monomethylamins und Dimethylamins existiren nur vereinzelt, wohl aber das

Trimethylarsin, welches dem Trimethylamin und -phosphin analog ist. Als primäre und secundäre Verbindungen treten auf: Monomethylarsendichlorid, $\text{CH}_3\text{-AsCl}_2$, Dimethylarsenchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{=AsCl}$, Dimethylarsin, $(\text{CH}_3)_2\text{=AsH}$, und analoge Substanzen.

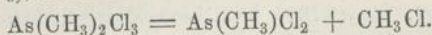
	Typus	A r s i n e			Arsoniumbasen
		primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
I.	AsCl_3	$\text{AsCl}_2(\text{CH}_3)$ Methylarsen- dichlorid	$\text{AsCl}(\text{CH}_3)_2$ Kakodylchlorid	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$ Trimethylarsin	$\text{As}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$ Tetramethyl- arsenhydroxyd, kaliähnlich;
		Flüss., S.-P. 133 ⁰	Flüss., S.-P. 100 ⁰	Flüss., S.-P. 70 ⁰	
II.	AsCl_5	Chloradditionsproducte:			$\text{As}(\text{CH}_3)_4^{\text{J}}$ Tafeln; $\text{AsCl}(\text{CH}_3)_4$ Tetramethyl- arsenchlorid
		$\text{AsCl}_4(\text{CH}_3)$ Methylarsen- tetrachlorid	$\text{AsCl}_3(\text{CH}_3)_2$ Kakodyltri- chlorid	$\text{AsCl}_2(\text{CH}_3)_3$ Trimethyl- arsendichlorid	
Entsprechende Oxyde:					
III.	As_2O_3	$\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}$ Methylarsen- oxyd	$[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ Kakodyloxyd		
		Prism., Sm.-P. 95 ⁰	Flüss., S.-P. 150 ⁰		
IV.	$\text{AsO}(\text{OH})_3$	$(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$ Methylarsin- säure	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ Kakodylsäure Prismen, Sm.-P. 200 ⁰	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ Trimethyl- arsinoxyd	
		Tafeln		Krystalle	

Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von betäubendem Geruch und zum Theil unerträglich reizender Wirkung auf die Schleimhäute. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften. Ausser ihnen existiren noch quaternäre Verbindungen, welche den quaternären Phosphoniumverbindungen völlig analog sind.

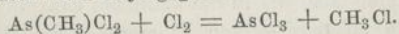
Das Halogen der Chlorverbindungen ist leicht gegen die äquivalente Menge Sauerstoff austauschbar. So entsprechen den chlorhaltigen Verbindungen der Reihe I der Uebersichtstabelle die Oxyde der Reihe III. Dieselben sind flüssige oder feste, betäubend riechende Substanzen, welche sich wie basische Oxyde verhalten; sie gehen durch Salzsäure wieder in die Chloride der Reihe I über.

Auch hier tritt sehr ausgesprochen die Neigung des Arsens hervor, aus dem (scheinbar) dreiwertigen in den fünfwerthigen Zustand überzugehen. Die obigen Chloride und das Trimethylarsin vereinigen sich alle mit zwei Chloratomen zu Verbindungen des Typus AsX_5 (s. Uebersicht, II. Reihe). Die obigen Sauerstoffverbindungen des Typus AsX_3 (Reihe III), sowie das Trimethylarsin sind desgleichen oxydirbar zu den um ein Sauerstoffatom (oder zwei OH) reicheren Verbindungen, Säuren oder Oxyden, der Reihe IV [z. B. das Kakodyloxyd, $(\text{R}_2\text{As})_2\text{O}$, zu Kakodylsäure, $\text{R}_2\text{As}\cdot\text{OOH}$], welche auch aus den Chloriden der Reihe II durch Austausch von Halogen gegen Sauerstoff resp. Hydroxyl entstehen. Solche Producte sind dann völlig analog den oben besprochenen Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyden.

Die Verbindungen $\text{As}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{5-x}$ des Typus AsX_5 (Reihe II) zerfallen (*Baeyer*) alle beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlormethyl und liefern so Verbindungen $\text{As}(\text{CH}_3)_{x-1}\text{Cl}_{4-x}$ (Typus AsX_3), z. B.:



Die Abspaltung des Chlormethyls findet um so leichter statt, je weniger Methylgruppen im Molecül vorhanden sind, so dass $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$ bei stärkerem Erhitzen, $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3$ bei 50° , $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$ schon bei 0° zerfällt. Lässt man daher Chlor auf $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so präsentirt sich die Reaction als directer Austausch von Alkyl gegen Chlor:



Will man Arsen für ein dreiwertiges Element halten, so kann man für diese Ansicht eine Stütze darin finden, dass AsCl_5 nicht und auch $\text{As}(\text{CH}_3)_5$ nicht sicher existiren: man fasst dann die Verbindungen des Typus AsX_5 auf als moleculare Verbindungen von $\text{AsX}_3 + \text{Cl}_2$. Die Anlagerung des Chlormolecüls wäre dann durch die latente Affinität des Chlors zum Arsen und zum Alkoholradical bedingt, welche in der That bei höherer Temperatur in der Abspaltung von Chloralkyl ihren Ausdruck findet.

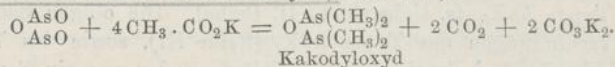
Interessant ist, dass ebenso wie freies „Methyl“ auch das isolirte Radical $-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ nicht existirt, sondern dem Kakodyl die verdoppelte Formel $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ („Di-arsendimethyl“) zukommt.

A. Tertiäre Arsine entstehen: 1. Aus Arsennatrium und Alkyljodid (*Cahours* und *Riche*): $\text{AsNa}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{NaJ}$.

2. Aus Zinkalkyl und Arsenrichlorid (*Hofmann*).

Arsentrimethyl, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, und **Arsentriäthyl**, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten. Sie rauchen an der Luft und gehen dabei unter Erhitzen in **Trimethyl(äthyl)arsinoxyd** über.

B. Secundäre Arsine entstehen durch Destilliren von essigsaurem Kali mit **Arsentrioxyd** (*Cadet* 1760):



Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd und Kakodyl, „Alkarsin“ genannt, raucht an der Luft und ist selbstentzündlich (*Cadet's* „rauchende arsenikalische Flüssigkeit“). Hieraus erhält man (*Bunsen* 1838) durch Salzsäure Kakodylchlorid, daraus mit Kalilauge das reine

Kakodyloxyd, eine betäubend riechende, Uebelkeit erregende, die Nasenschleimhaut unerträglich reizende, unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich und von neutraler Reaction ist. Es bildet mit Säuren Salze, z. B. mit Salzsäure das **Kakodylchlorid**:



Letzteres ist eine noch betäubender riechende und unerträglicher wirkende Flüssigkeit, deren Dampf selbstentzündlich ist; liefert bei der Reduction je nach den Bedingungen **Dimethylarsin**, $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, S.-P. 36°, oder

Kakodyl, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ (von *κακώδης*, „stinkend“), eine farblose, bewegliche, in Wasser unlösliche, unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit von furchtbar widrigem und Erbrechen bewirkendem Geruch. An der Luft ist es so entzündlich wie Phosphordampf, und bildet bei langsamem Zutritt derselben das Oxyd, wie es sich auch direct mit Chlor, Schwefel etc. verbindet. Das Kakodyl spielt also bis in die kleinsten Einzelheiten die Rolle eines einfachen electropositiven Elementes; es ist ein „wahres organisches Element“ (*Bunsen*).

Kakodylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$, ist krystallisirt, in Wasser löslich, geruchlos und giftig. Sie bildet krystallisirbare Salze.

C. Primäre Arsine (*Baeyer* 1858) entstehen aus

Alkylarsendichlorid, CH_3AsCl_2 , welches seinerseits aus Kakodyltrichlorid beim Erhitzen unter Chlormethylabspaltung resultirt. In Wasser ohne Zersetzung lösliche, schwere Flüssigkeit, unzersetzt siedend, deren Dämpfe von entsetzlich aggressiver Wirkung sind.

Methylarsinsäure, $(\text{CH}_3)\text{AsO}_3\text{H}_2$, entsteht als Natronsalz leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf arsenigsäures Natron.

3. Antimon-, Bor- und Siliciumverbindungen.

Trimethylstibin, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ (*Landolt*), ist eine höchst unangenehm zwiebelartig riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit.

Antimonpentamethyl, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$, ist eine destillirbare, ölige, schwach riechende, nicht selbstentzündliche Flüssigkeit (*Buckton*).

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, ist wieder dem Kalihydrat sehr ähnlich.

Bortriäthyl, $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (*Frankland*), ist eine selbstentzündliche, mit grüner Flamme und starker Russabscheidung brennende Flüssigkeit; das Bortrimethyl, $\text{Bo}(\text{CH}_3)_3$, ein ganz analoges Gas von unerträglich stechendem Geruch.

Die Siliciumverbindungen (*Friedel* und *Crafts*) sind im Gegensatz zu den vorherigen Verbindungen nicht dem leicht entzündlichen Siliciumwasserstoff, sondern dem Methan und den Paraffinen ähnlich und an der Luft nicht selbstentzündlich.

Siliciumtetramethyl, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, ist eine dem Pentan ähnliche, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

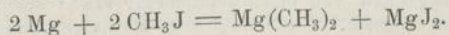
F. Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Die Alkoholradicale hat man mit fast allen wichtigeren Metallen verbinden können. Die Zusammensetzung solcher Verbindungen, auch Organometalle oder metallorganische Verbindungen genannt, entspricht fast stets derjenigen der Metallchloride, aus welchen sie sich durch Ersetzung des Halogens gegen Alkyl ableiten. Es sind farblose, leicht bewegliche und bei relativ niedrigen Temperaturen unzersetzt siedende Substanzen, von denen sich manche mit Wasser heftig zersetzen und an der Luft explosionsartig entzünden, andere aber luft- und wasserbeständig sind. Zur ersteren Kategorie gehören die Magnesium-, Zink- und Aluminiumalkyle, zur letzteren die Quecksilber-, Blei- und Zinnverbindungen.

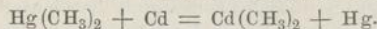
Substanzen, welche ausser dem Alkoholradical noch Halogen an das Metall gebunden enthalten, sind gleichfalls bekannt, z. B. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, Aethylquecksilberchlorid. Sie verhalten sich wie Salze; das Halogen in ihnen kann gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, wodurch basische Verbindungen, z. B. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$, Aethylquecksilberhydroxyd, entstehen, die oft weit stärker basisch sind, als die entsprechenden Metallhydroxyde, dem electropositiven Charakter der Alkoholradicale entsprechend, und selbst dem Kalihydrat gleichen. Solche Hydroxyde (oder Oxyde) sind nicht unzersetzt flüchtig.

Bildungsweisen. 1. Durch Behandlung von Halogenalkyl mit dem betreffenden Metall.

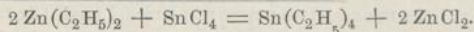
So entstehen z. B. Zink-, Magnesium- und Quecksilberalkyl:



2. Durch Behandlung von Zinkalkyl oder Quecksilberalkyl mit dem Metall. So entstehen z. B. Cadmiumäthyl und Kaliummethyl:



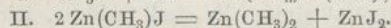
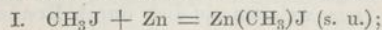
3. Durch doppelten Austausch zwischen Zinkalkyl und dem Chlorid des betreffenden Metalls:



Kalium- und Natriummethyl, $\text{K}(\text{CH}_3)$ und $\text{Na}(\text{CH}_3)$, wie Kalium- und Natriumäthyl, $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)$ und $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$, sind in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Eintragen von metallischem Natrium in Zinkäthyl scheidet sich Zink aus, und es entsteht eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl.

Versucht man, letzteres durch Destillation im Kohlensäurestrome zu entfernen, so absorbirt das Kaliummethyl etc. die Kohlensäure und bildet essigsäures etc. Kali.

Zinkmethyl, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (*Frankland* 1849). Dieser wichtige Körper wird, wie die anderen Zinkalkyle, nach Bildungsweise 1 dargestellt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen:



Die erste Phase vollzieht sich beim Erhitzen, die zweite beim Destilliren des entstandenen Productes. Das Zink verwendet man zweckmässig in Form des „Kupfer-Zinkpaares“ (s. S. 47). Die Reaction wird durch Essigätherzusatz (aus unbekanntem Gründen) begünstigt.

Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 46° und dem Specif. Gew. 1,39. Riecht ausnehmend durchdringend und widrig; entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit glänzend röthlichblauer Flamme (Zinkflamme) unter Bildung von Zinkoxyd.

Mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Methan und Zinkhydroxyd. Giebt mit Jodmethyl Aethan. Dient u. a. zur Darstellung secundärer und tertiärer Alkohole und des Acetons.

Mit Jod setzt es sich um zu Zinkmethyljodid, ZnCH_3J (siehe oben, weisse Blättchen), und Jodmethyl; weiteres Jod erzeugt Zinkjodid und Jodmethyl.

Zinkäthyl, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist dem Zinkmethyl völlig ähnlich; es siedet bei 118° . Specif. Gew. 1,18.

Quecksilbermethyl, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (*Frankland*), und Quecksilberäthyl, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (*Buckton*) (siehe Bildungsweise 1), auch 3), sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem, etwas süßlichem, bald widerwärtigem Geruch. Siedepunkt der Methylverbindung 95° , der

Aethylverbindung 159° , Specif. Gewicht der ersteren > 3 . Luftbeständig, aber entzündbar. Beide Substanzen, zumal die Methylverbindung, sind sehr giftig. Durch Salzsäure entsteht **Methylquecksilberchlorid**, $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} = \text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{CH}_4]$, ein farbloses Salz, dem ein Hydroxyd, $\text{Hg}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$, von stark alkalischer Reaction correspondirt.

Aluminiummethyl, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, ist selbstentzündlich und zersetzt sich heftig mit Wasser. Siedepunkt 130° . Dampfdichte; B. 22, 551. Auch **Cadmium-** und **Magnesiummethyl** sind bekannt.

Bleimethyl, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, und **-äthyl**, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (*Cahours*), entstehen nach Bildungsweise 3, wobei sich merkwürdiger Weise Blei abscheidet: $2\text{PbCl}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Pb}(\text{CH}_3)_4 + \text{Pb} + 2\text{ZnCl}_2$. Luftbeständig. Interessant, weil in ihnen das Blei vierwerthig auftritt. Das **Hydroxyd**, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$, bildet spitze Prismen, riecht wie Senf und ist ein starkes Alkali.

Desgleichen sind die **Zinnverbindungen** (*Ladenburg, Frankland*): **Zinntetramethyl**, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, **Zinntetraäthyl**, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, **Zinntriäthyl**, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, **Zinndimethyl**, $\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_4$, u. a. interessant, weil sie die Vierwerthigkeit des Zinns erweisen.

V. Aldehyde und Ketone, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

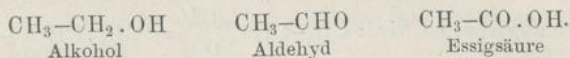
Die Aldehyde und Ketone sind Substanzen, welche aus den primären resp. secundären Alkoholen durch Oxydation unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstehen.

Die Aldehyde bilden sich aus den primären Alkoholen und können durch *weitere Oxydation* unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms leicht in die entsprechenden Säuren mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* übergeführt werden. Sie besitzen demgemäss stark reducirende Eigenschaften.

Die *Ketone* entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole und sind schwerer weiter zu oxydiren; sie haben keine reducirenden Eigenschaften. Die *Oxydation führt nicht zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen*, sondern unter Spaltung der Kohlenstoffkette zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül.

Die Anfangsglieder beider Classen sind neutrale Flüssigkeiten (nur Formaldehyd ist gasförmig) von eigenthümlichem Geruch, die leicht in Wasser löslich und leicht flüchtig sind. Bei steigender Kohlenstoffatomzahl werden sie bald wasserunlöslich, der Geruch nimmt ab bei zunehmendem Siedepunkte, die höchsten

Folglich muss es auch in den *Zwischengliedern* der Oxydation, den Aldehyden, unverändert geblieben sein, so dass letztere die Constitution R-CHO besitzen; z. B.:



Die Aldehyde erhalten also die Atomgruppe -CHO, aufgelöst (nach Bildungsweise 3) gleich: $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$, und zwar entweder an Wasserstoff gebunden (H-CHO, Formaldehyd) oder an ein Alkoholradical (alle übrigen).

Isomerien. Die Isomerien der Aldehyde sind lediglich verursacht durch die Isomerien der Alkoholradicale R, welche in ihnen mit der Gruppe -CHO verbunden sind und also ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten. Im Uebrigen sind die Aldehyde (von C₃H₆O an) isomer mit den Ketonen, mit den Oxyden der Olefine (z. B. Aldehyd mit Aethylenoxyd, C₂H₄O, siehe Aethylenglycol) und mit den Alkoholen der Allylreihe.

Der „o. N.“ (S. 27) der Aldehyde zeigt die Endsilbe „al“.

Verhalten. Die Aldehyde zeichnen sich durch ungemaine Beweglichkeit des Molecüls aus.

1. *Oxydation* (siehe oben). Die Aldehyde sind sehr leicht oxydirbar, langsam schon an der Luft, leicht durch Chromsäure, Salze edler Metalle etc. Sie *reduciren daher ammoniakalische Silber-* und oft Kupferlösung (charakteristische Reaction, besonders empfindlich bei Gegenwart von etwas Natronlauge).

2. Die Aldehyde sind leicht *reducirbar* durch nascirenden Wasserstoff zu den primären Alkoholen, aus denen sie durch Oxydation entstehen; z. B.: $\text{CH}_3\text{.CHO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{.CH}_2\text{OH.}$

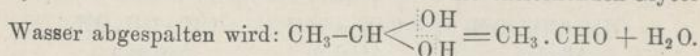
Als Nebenproduct entstehen zuweilen Glycole, z. B. aus Aldehyd Butylenglycol, C₄H₈(OH)₂ (s. d.).

3. *Phosphorchlorid* erzeugt Aethylidenchlorid resp. analoge Bichlorsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

4. *Additionsreactionen.*

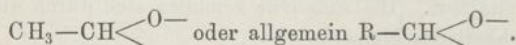
Durch Behandlung von Aethylidenchlorid oder analogen Chloriden mit z. B. Wasser und Bleioxyd könnte man erwarten, dass an Stelle der zwei Chloratome zwei Hydroxyle treten würden unter Erzeugung der Verbindung: $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$, welche ein

zweiwerthiger Alkohol (s. d.), „Aethylidenglycol“, sein würde. Ein solcher bildet sich indessen nicht, vielmehr statt seiner Aldehyd, indem aus dem offenbar in erster Linie entstehenden Glycol

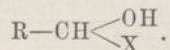


Man kann daraus den Schluss ziehen, dass zwei Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatome für gewöhnlich neben einander nicht existiren können, so dass statt ihrer unter Wasserabspaltung ein Sauerstoffatom mit zwei Affinitäten gebunden wird. Nur in einzelnen Fällen sind Verbindungen mit zwei solchen Hydroxylen existenzfähig (s. u.) und entstehen aus dem betreffenden Aldehyd durch Anlagerung von Wasser.

Verwendet man statt des Wassers Natriumbisulfid, Ammoniak, Cyanwasserstoff u. a. S., so beobachtet man deren *directe Addition* zu den Aldehyden. Dieselbe ist in allen Fällen derart zu erklären, dass das doppelt gebundene Sauerstoffatom mit einer Affinität sich vom Kohlenstoff ablöst („sich aufrichtet“), so dass sowohl für jenes wie für diesen je eine Affinität disponibel wird, dem Schema entsprechend:



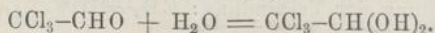
An den Sauerstoff tritt dann ein Wasserstoffatom der sich addirenden Substanzen unter Bildung von Hydroxyl, an den Kohlenstoff der mit jenem Wasserstoffatom ursprünglich verbundene Rest X derselben (z. B. NH_2). Die Additionsproducte erhalten demnach folgende Formel:



Die so entstehenden Substanzen sind als Derivate (Aether, Ester, Amine) des hypothetischen Aethylidenglycols, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})_2$, resp. der homologen Verbindungen aufzufassen.

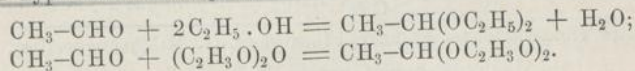
Man kennt besonders folgende Additionsreactionen:

a) Vereinigung mit Wasser, welche zu einem *zweiwerthigen Alkohol* führen würde, tritt aus den angeführten Gründen in der Regel nicht ein. Enthält indess das Alkoholradical des Aldehyds mehrere negative Atome (z. B. Chlor), so sind die Hydrate existenzfähig, z. B. Chloralhydrat (s. u.):



Aber auch in diesen Fällen ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser zu gross, als dass solche Hydrate sich wie zweiwerthige Alkohole verhalten könnten, sie reagiren vielmehr meist ganz wie die Aldehyde selbst. Vergl. Brenztraubensäure und Mesoxalsäure.

b) In analoger Weise tritt mit Alkohol, Essigsäure etc. nur selten Vereinigung ein, unter Bildung eines leicht rückwärts spaltbaren *Alkoholats* oder *Acetats*, z. B. $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)(OC}_2\text{H}_5\text{)}$, Chloralalkoholat, oder $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)(OC}_2\text{H}_3\text{O)}$, Chloralacetat. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Alkohol oder mit Essigsäureanhydrid bilden sich hingegen beständige Aether resp. Ester der hypothetischen Glycole:



Die durch Alkohole entstehenden Verbindungen werden *Acetate* (s. S. 145) genannt. Sie bilden sich auch bei partieller Oxydation primärer Alkohole, und werden durch Schwefelsäure wieder in die Componenten zerlegt.

Nach ähnlicher Reaction entsteht aus Formaldehyd, Methylalkohol und Salzsäure Chloräthyläther, $\text{CH}_2\text{Cl(OCH}_3\text{)}$.

Thioalkohole (S. 103) liefern mit Aldehyden unter dem Einfluss von Salzsäuregas geschwefelte Acetale, *Mercaptale* genannt.

c) Die Aldehyde vereinigen sich mit Natriumbisulfit, NaHSO_3 , Ammoniumbisulfit etc., zu krystallisirten, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslichen Verbindungen, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Dieselben, als Salze von *Sulfosäuren* des Aethyliden-(etc.)glycols aufzufassen, z. B. als $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(SO}_3\text{Na)}$, sind fast stets sehr leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehyds; sie werden schon beim Erwärmen mit Sodalösung oder mit Säuren zerlegt. Sie sind daher von Wichtigkeit für die Abscheidung der Aldehyde aus Gemengen.

d) Die Aldehyde vereinigen sich mit Ammoniak zu den *Aldehydammoniak*en, z. B. $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(NH}_2\text{)}$. Es sind dies krystallisirende, meist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, nicht in Aether lösliche Verbindungen, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd regeneriren.

Sie werden gleichfalls mit Vortheil zur Reindarstellung der Aldehyde verwendet (s. S. 145).

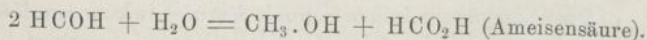
Auch analoge Aldehyd-amine existiren (B. 28, R. 881).

Theoretisch leiten sich von den Aldehyden und Ammoniak (bezw. primären Aminen) auch unter Wasserabspaltung Imidverbindungen, $R-CH=NH$ (bezw. $R-CH=NR'$) und Nitrilverbindungen, $(R-CH=N)_2N_2$ ab. Indess sind solche nur in wenigen Fällen bekannt, z. B. *Chloralimid*, $CCl_3-CH=NH$; *Hydracetamid*, $(CH_3-CH)_2N_2$. Statt ihrer entstehen, besonders bei Formaldehyd, häufig Polymere, so aus Formaldehyd mit Ammoniak *Hexamethylentetramin*, $(CH_2)_6N_4$, mit Methylamin „*Trimethyltrimethylenamin*“, $(CH_2)_3(N \cdot CH_3)_3$. Mit aromatischen primären Aminen erhält man oft Körper des Typus $R-CH(NHR')_2$. Diese Verbindungen sind meist leicht durch Säuren rückwärts spaltbar.

e) Die Aldehyde vereinigen sich mit Blausäure, indem *Nitrile* höherer Säuren entstehen; z. B. giebt Acetaldehyd die Verbindung $CH_3-CH \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C} \text{---} \text{N} \end{matrix}$, *Aethylidencyanhydrin*, eine leicht wieder rückwärts zersetzbare Flüssigkeit (s. Milchsäurereihe).

5. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *polymerisieren* (s. S. 13 und 56). Beim Formaldehyd, CH_2O , tritt diese Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur leicht von selbst ein. Der Acetaldehyd wird schon durch geringfügige Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink, schwefliger Säure etc. polymerisirt, bei gewöhnlicher Temperatur zu Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_4O)_3$ (S. 145), unter 0° zu Metaldehyd, $(C_2H_4O)_x$. Propylaldehyd verhält sich ganz ähnlich.

6. Gegen *Alkalien* verhalten sich die Aldehyde verschieden. Die einfacheren Aldehyde der Fettreihe werden durch Alkali schnell zerstört, z. B. wird Acetaldehyd beim Erwärmen mit Natronlauge in ein rothbraunes, wasserunlösliches, alkohollösliches *Harz*, das *Aldehydharz*, verwandelt, unter Auftreten eines eigenthümlichen Geruches (charakteristische Reaction). Andere Aldehyde werden durch Alkalien in ein *Gemisch* gleicher Molecüle *Alkohol* und *Säure* übergeführt, indem die eine Hälfte sich auf Kosten der anderen oxydirt, z. B.:



7. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *condensieren*, d. i. zwei Molecüle vermögen zusammenzutreten unter Herstellung einer neuen Kohlenstoffbindung zu einem Körper mit doppelt so grosser Kohlenstoffatomzahl, wobei ein Wasserstoffatom des einen Molecüls sich mit dem Sauerstoff des anderen zu OH vereinigt.

Salz
C

unte
über
etwa
Schw
Alka

Hyd
beid
Alde

Essi
z. B

So

schv
dam
in (V
Verf
gan
sog.
Thi
gest

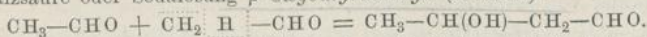
abs
(V.

keit
ges

Wa

hyd
stel
C

So entsteht aus Aldehyd bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure oder Sodalösung β -Oxybutyraldehyd (s. *Aldol*):



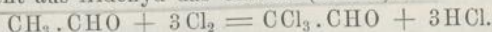
Man nennt dies eine „*Aldolcondensation*“. Das Aldol geht leicht unter Wasserabspaltung in *Crotonaldehyd*, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$, über. Letzterer entsteht direct beim Erwärmen von Aldehyd mit etwas Chlorzink. Es ist dies eine „*Aldehydecondensation*“. Auch Schwefelsäure, Natriumacetat in wässriger Lösung und verdünnte Alkalien wirken condensirend.

Die „*Aldolcondensation*“ erklärt sich leicht durch Annahme einer Hydratbildung des Aldehyds und nachheriger Abspaltung eines der beiden gebildeten Hydroxyle mit einem Wasserstoffatom eines zweiten Aldehydmolecöls. — Condensation mit Ketonen: siehe diese.

7^a. Aehnlich treten die Aldehyde mit essigsäurem Natron (und Essigsäureanhydrid) zu wasserstoffärmeren Säuren zusammen. Siehe z. B. Zimmtsäure.

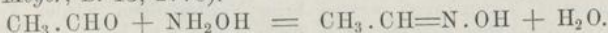
8. Durch Chlor und Brom werden die Aldehyde *substituirt*.

So entsteht aus Aldehyd das Chloral (S. 146):



9. Durch Schwefelwasserstoff gehen die Aldehyde zunächst in geschwefelte Additionsproducte, R-CH(OH)(SH) , Oxymercaptane, und dann unter Wasserabspaltung bezw. durch weiteren Schwefelwasserstoff in (unangenehm gewürzig riechende) complicirtere mercaptanartige Verbindungen über [B. 23, 60, 1869]. Aus diesen, wie aus den Ausgangsmaterialien direct, entstehen durch Condensationsmittel (s. o.) die sog. *Trithioaldehyde* [B. 24, 1419, 3591]. Der monomoleculare *Thioaldehyd* (Aethanthial), $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$, ein auf complicirterem Wege dargestelltes stark riechendes Oel, S.-P. 40° , polymerisirt sich schnell.

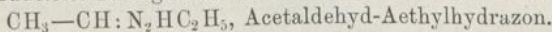
10. Mit *Hydroxylamin* liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung die sog. *Aldoxime*, z. B. Aldoxim, $\text{CH}_3\text{.CH=N.OH}$ (V. Meyer, B. 15, 2778):



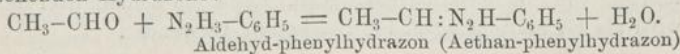
Die Aldoxime sind meist unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, welche beim Kochen mit Säuren in ihre Componenten gespalten werden. Weiteres s. S. 147.

Ueber Bedingungen zur Oximbildung: B. 23, 2769.

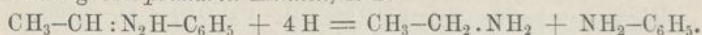
11. Mit *Hydrazinen* vereinigen sich die Aldehyde unter Wasseraustritt zu sogenannten „*Hydrazonen*“ (E. Fischer), z. B.:



Besonders leicht zugänglich sind die mittelst des *Phenylhydrazins*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$, gleich $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{H}_3$ (s. d.), entstehenden Hydrazone:



Durch *Reduction* werden die Hydrazone gespalten unter Bildung von *primären Aminen*, z. B.:



Weiteres siehe bei „Phenylhydrazin“ und bei „Benzalazin“.

Reactionen auf Aldehyde. 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. S. 139 und B. 15, 1629). 2. Verhalten gegen Alkalibisulfite (s. S. 141). 3. Verhalten gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin (s. v. S.; vgl. a. B. 27, 1918).

4. Aldehyde färben eine durch wenig schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violettroth (auch Chloral, aber nicht Chloralhydrat): *Schiff, Caro* (B. 13, 2343; Bull. soc. ch. 1894, XI, 692).

1. **Formaldehyd** (Methanal), H.CHO. Kann auch als Oxyd des zweiwerthigen Radicals Methylen ($\text{CH}_2=$) betrachtet werden. Wird, in Methylalkohol gelöst, aus letzterem erhalten durch Ueberleiten seiner mit Luft gemengten Dämpfe über eine glühende Platinspirale (*Hofmann* 1869) oder Kupferspirale (B. 19, 2133). Andere Oxydationsmittel führen sogleich zur Ameisensäure. — Gas; verdichtet sich bei starker Kälte zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche schon bei -21° siedet. Findet zu Synthesen, wie auch als Antisepticum Anwendung. Eine circa 40-procentige Lösung ist Handelsproduct. Besitzt in Lösung anscheinend die Hydratformel $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.

Polymerisirt sich sehr leicht; je nach den Bedingungen bilden sich:

1) **Paraformaldehyd**, wahrscheinlich $= (\text{CH}_2\text{O})_n$, eine weisse, wasserlösliche Masse, oder 2) **Trioxymethylen**, wohl $(\text{CH}_2\text{O})_3$, eine krystallisirte Verbindung, welche beim Verflüchtigen wieder Formaldehyd giebt, oder 3) *Formose* (s. d.), ein Gemenge mehrerer zuckerartiger Verbindungen.

Wegen dieser leichten Polymerisirbarkeit dürfte Formaldehyd eine wichtige Rolle bei der Pflanzenassimilation spielen.

Durch Vereinigung mit Chlorwasserstoff entstehen

Chlormethylalkohol (Chlormethanol), $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{OH})$, und

Oxychlormethyläther, $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_2\text{.OH}$ (Chlormethanoxy-methanol), beides farblose Flüssigkeiten, welche in manchen Beziehungen ähnlich wie Formaldehyd reagiren.

Methylal, $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ („o. N.“: Methandioxydimethan), S.-P. 42° (s. S. 141), dient häufig statt Formaldehyd zur Ausführung von Condensationsreactionen. Es ist ein Schlafmittel und wird als Extractionsmittel für Riechstoffe verwendet.

Trimethyl-tri-methylenamin (s. o.): farbl. Flüssigkeit, S.-P. 166°.

Hexamethylentetramin (s. o. u. A. 288, 218): weisse Rhomboëder.

2. **Acetaldehyd** (Aethanal), *Aldehyd*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$, früher auch „Acetylwasserstoff“, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}$, genannt.

(*Fourcroy* und *Vauquelin* 1800; Zusammensetzung festgestellt von *Liebig* 1835. Name = „Alkohol dehydrogenatus.“)

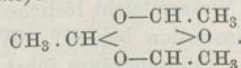
Darstellung: In die ätherische Lösung des aus Alkohol durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltenen, über Chlorcalcium getrockneten Rohaldehyds wird Ammoniakgas eingeleitet, das ausfallende Aldehydammoniak durch Waschen mit Aether gereinigt und nachher durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aldehyd wird bei der Spiritusfabrikation als Nebenproduct (im „Vorlauf“) gewonnen; er ist auch im käuflichen Aether enthalten.

Entstehung statt Vinylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{OH}$, aus Acetylen, s. S. 62.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $+21^\circ$ und dem Specif. Gewicht etwa 0,8. Riecht eigenthümlich gewürzhaft und erstickend; das Einathmen des Dampfes verursacht eine Art Brustkrampf. In Wasser, Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Brennt mit leuchtender Flamme. Löst Schwefel, Phosphor, Jod. Chlor führt in Acetylchlorid über.

Paraldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, bildet eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit; Sm.-P. $+10^\circ$; S.-P. 124° , also über 100° höher als Aldehyd. Wird als Schlafmittel verwendet. **Metaldehyd**, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$, bildet weisse, in Wasser unlösliche Prismen, welche wenig über 100° , unter theilweisem Zerfall in gewöhnlichen Aldehyd, sublimiren (s. B. 14, 2271; 26, R. 775).

Der Metaldehyd wird bei längerem Erhitzen auf 115° in zugeschmolzenen Röhren, und, wie auch der Paraldehyd, durch Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt. Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich Paraldehyd wie letzterer, nicht aber gegen Ammoniak, Natriumbisulfit, Silbernitrat und Hydroxylamin. Die *Constitution* des Paraldehyds stellt man sich folgendermaassen vor (*Kekulé* und *Zincke*):



Eine Verknüpfung der 3 Mol. Aldehyd durch Kohlenstoffbindung ist wegen der leichten Rückbildung des ersteren nicht anzunehmen. Metaldehyd und Paraldehyd scheinen stereoisomer zu sein.

Bernthsen, anorg. Chemie. 6. Aufl.

Bezüglich dieser und anderer polymeren Verbindungen gilt die allgemein bestätigte Regel, dass von Körpern ähnlicher Constitution der einfacher zusammengesetzte auch der leichter schmelzende, leichter verdampfende und leichter lösliche ist.

Acetal, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, S.-P. 104°, dient statt Aldehyd zu Condensationsreactionen (s. S. 142).

Gechlorte Acetale, aus Alkohol und Chlor, bilden höher siedende Oele.

Aldehydammoniak (Aethanolamin), $CH_3-CH(OH)(NH_2)$, s. S. 141 und 145. Weisse Krystalle.

3. **Propylaldehyd**, $C_3H_7 \cdot CHO$, ist im Holztheer enthalten.

4. **Valeraldehyd**, $C_4H_9 \cdot CHO$. S.-P. 92°. In Wasser wenig löslich.

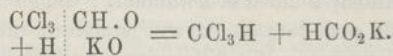
5. **Normal-Heptylaldehyd**, **Oenanthol**, $C_7H_{14}O$, entsteht aus Ricinusöl durch Destillation im luftverdünnten Raume.

6. Die normalen **Aldehyde** C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} sind bekannt.

Mono- und Dichloraldehyd, $CH_2Cl \cdot CHO$ und $CHCl_2 \cdot CHO$, sind bei 85° resp. 89° siedende Flüssigkeiten.

Chloral (2-Trichloräthanal), CCl_3-CHO (*Liebig*). Leitet man Chlor zunächst unter Köhlen, dann Erwärmen, in Alkohol ein, so entsteht (neben Chloräthyl) schliesslich ein Gemenge von Chloralhydrat, Chloralalkoholat und Trichloracetal (s. u.). Dies sind die Einwirkungsproducte von Wasser resp. Alkohol auf Chloral (s. S. 141, b; vgl. a. A. 279, 289). Sie werden beim Destilliren mit Schwefelsäure in Chloral verwandelt.

Chloral bildet eine ölige, scharf und charakteristisch riechende Flüssigkeit, vom S.-P. 98°. Verbindet sich mit Natriumbisulfit, Ammoniak, Blausäure, Essigsäureanhydrid; reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird leicht oxydirt zu Trichloressigsäure, und durch Alkali in Chloroform und ameisensaures Kali gespalten:



Metachloral ist ein festes Polymeres des Chlorals.

Chloralhydrat entsteht durch Vereinigung von Chloral mit Wasser, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, Sm.-P. 57°, und siedet unter Dissociation bei 97°. Wirkt als Schlafmittel und als Antisepticum. Schwefelsäure führt es in Chloral über.

Chloralalkoholat, $CCl_3-CH(OH)(OC_2H_5)$. Farblose Krystalle (s. o.).

Trichloracetal, $CCl_3-CH(OC_2H_5)_2$. Weisse Krystalle (s. o.).

Wasserstoffärmere Aldehyde.

Acrolein (Propenal), *Acrylsäurealdehyd*, *Allylaldehyd*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, entsteht bei der Oxydation von Allylkohol, bei der Destillation von Fetten, und durch Erhitzen von Glycerin mit saurem Kaliumsulfat. *Darstellung*: B. 20, 3388. Bei 52° siedende Flüssigkeit von unerträglich stechendem Geruch.

Es verbindet sich als Aldehyd mit Ammoniak (s. u.), als Olefinderivat mit Brom zu **Acroleinbibromid**, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CHO}$, mit Bromwasserstoff zu **Brompropionaldehyd**, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CHO}$.

Acroleinammoniak liefert beim Destilliren **Picolin** (s. d.).

Crotonaldehyd, $\text{C}_3\text{H}_5-\text{CHO}$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorzink oder besser Natriumacetat (B. 25, R. 732) auf Aldehyd (s. S. 142), sowie durch Destillation von Aldol. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom S.-P. 104° .

Citral, **Geranial**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CHO}$, $=\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, ein mittelst Bisulfit aus Citronenöl, oder aus Geraniol durch Oxydation darstellbares wohlriechendes Oel vom S.-P. 226° , geht durch Kaliumbisulfat in Cymol (s. d.) über.

Citronellal, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, bildet neben Citral den Hauptbestandtheil des Citronenöls.

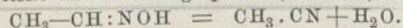
Aldoxime.

Aldoxim (Aethanoxim), $\text{CH}_3-\text{CH}:\text{N}-\text{OH}$. Aus Aldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung unter Zusatz von Soda darstellbar. Sm.-P. 47° . Siedet unzersetzt bei 115° .

Die *Constitution der Aldoxime* folgt aus den Reactionen (s. a. S. 143):

1. Durch Reduction geben sie primäre Amine (B. 20, 728).
2. Das Hydroxyl der „Oxim“-Gruppe $=\text{N}.\text{OH}$ befähigt sie zur Bildung von Alkylderivaten (Aethern) und Säurederivaten (Estern). Die alkylirten Verbindungen werden durch Salzsäure in Aldehyd und Alkylhydroxylamin, $\text{NH}_2.\text{OR}$, gespalten (s. S. 127), das Hydroxyl der Oxime ist daher an den Stickstoff gebunden.

3. Durch Essigsäureanhydrid werden die Aldoxime (alle beim Erhitzen) in Nitrile und Wasser gespalten (s. S. 117):



4. Die Oxime der Fettreihe, auch die Ketoxime (s. d.), vermögen an die Atomgruppe $=\text{C}=\text{N}-$ (analog der Gruppierung $=\text{C}=\text{O}$ der Aldehyde S. 142) Blausäure anzulagern.

Die Aldoxime sind structurisomer mit den Säureamiden, in welche sie durch interessante Umlagerungen (*Beckmann*) übergehen können (s. Tolyphenylketoxime).

Manche Aldoxime existiren in *zwei isomeren Modificationen*, welche sich leicht in einander überführen lassen und structuriden-

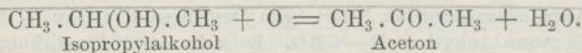
tisch sind (*H. Goldschmidt*); die Isomerie beruht auf stereochemischen Ursachen; Näheres s. bei den analogen Ketoximen: S. 154.

B. Ketone.

Das Anfangsglied der Reihe, das Aceton, enthält drei Atome Kohlenstoff. Die höheren Glieder der Reihe sind von C_{12} an fest. Sie sind alle leichter wie Wasser.

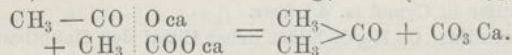
Vorkommen. Aceton findet sich im Harn. Methylonylketon ist im Rautenöl (aus *Ruta graveolens*) enthalten.

Bildungsweisen. 1. Durch *Oxydation* secundärer Alkohole, welche dabei zwei Atome Wasserstoff verlieren:



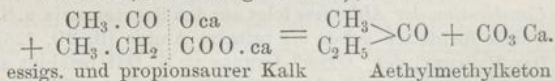
Auch viele andere Verbindungen, welche secundäre Kohlenwasserstoffradicale enthalten, geben bei oxydativer Spaltung Ketone, z. B. die Isobuttersäure.

2. Aus Säuren durch trockene *Destillation* ihrer *Kalksalze* (Barytsalze) unter Kohlensäurebildung; z. B. (ca = $\frac{1}{2}$ Ca):



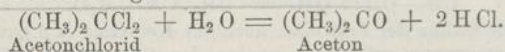
Bei höhermolecularen Fettsäuren kann diese Reaction durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid bewirkt werden (B. 23, R. 502).

Bei Verwendung von zwei verschiedenen Säuren entstehen gemischte Ketone (Ketone, welche verschiedene Alkoholradicale enthalten, s. Bildungsweise 4); z. B.:



Aus einer Säure C_n entsteht also ein Keton C_{2n-1} , aus zwei Säuren C_n und C_m ein Keton C_{n+m-1} . Bei Verwendung ameisensauren Salzes entsteht Formaldehyd.

3. Aus *Dichloriden*, welche die Atomgruppe $=\text{CCl}_2$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthalten:

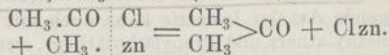


Man könnte hier den Austausch der Chloratome gegen zwei Hydroxyle unter Bildung eines Körpers von Alkoholcharakter, eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols), des Acetonylglycols, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=(\text{OH})_2$, erwarten. Indessen bestätigt sich die schon beim Aldehyd besprochene Gesetzmässigkeit, dass *mehrere*

Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom für gewöhnlich nicht neben einander bestehen können.

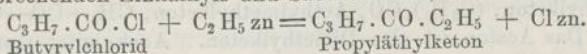
Derivate eines solchen Glycols hingegen sind wiederum existenzfähig.

4. Durch Einwirkung von *Zinkalkyl* auf ein *Säurechlorid*, z. B. Acetylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ ($\text{zn} = \frac{1}{2} \text{Zn}$):



Intermediär entsteht ein Additionsproduct, welches sofort mit Wasser zu zerlegen ist; anderenfalls bilden sich tertiäre Alkohole (s. d.).

Diese Bildungsweise, von *Freund* 1861 aufgefunden, gestattet die Darstellung jedes beliebigen Ketons durch Verwendung des entsprechenden Zinkalkyls und Säurechlorids, z. B.:



5. Aus den *Ketonsäuren* (s. diese), resp. ihren Estern, z. B. Acetessigester, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, durch Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien. Auf diese wichtige Reaction ist bei Besprechung des Acetessigesters näher einzugehen.

6. Aus Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe durch Quecksilbersalze, auch durch verdünnte Schwefelsäure (s. S. 62).

7. Aceton und einige Homologe (Aethylmethyl-, Propylmethylketon) entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes und sind somit im rohen Holzgeist enthalten (s. S. 88).

Die Constitution der Ketone folgt aus ihren Bildungsweisen 4 und 2 auf Grund der Constitution der einbasischen Säuren. Theoretisch sind daher Ketone Verbindungen, welche die Carbonylgruppe CO beiderseits an ein Alkoholradical gebunden enthalten, $\text{R—CO—R}'$. Sind die Alkoholradicale gleich, so hat man „*einfache*“, sind sie ungleich, „*gemischte*“ Ketone.

Man kann die Ketone auch von den einbasischen Säuren ableiten durch Austausch ihres Hydroxyls gegen Alkyl, entsprechend Bildungsweise 2 und 4, desgleichen aus den Aldehyden durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkyl.

Die Existenz von Ketonen mit weniger als drei Atomen Kohlenstoff ist theoretisch ausgeschlossen.

Isomerien. Die Ketone zeigen unter einander dieselben Isomerien, wie die secundären Alkohole. Diese Isomerien sind einerseits durch die Isomerien der Alkoholradicale, welche mit der Gruppe CO verbunden sind (verschiedene Kohlenstoffatomkette), andererseits durch die Stellung des Sauerstoffatoms

an gleicher Kohlenstoffkette bedingt (Ortsisomerie); z. B. ist $C_4H_9-CO-CH_3$ isomer mit $C_3H_7-CO-C_2H_5$.

Den *Ketonen sind jedesmal die Aldehyde von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer*, denn beide entstehen aus isomeren Alkoholen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.

Die vorliegende Art der Isomerie kann auch mit der *Metamerie*, z. B. des Butylmethyläthers und Propyläthyläthers, verglichen werden.

Weiter ist Aceton isomer mit Allylalkohol. Eine derartige Isomerie eines gesättigten mit einem ungesättigten Körper nennt man wohl „*Sättigungsisomerie*“ (vergl. S. 37).

Nomenclatur. Man lässt auf die Namen der Alkoholradicale die Silben „*keton*“ folgen; z. B.:

Diäthylketon, $(C_2H_5)_2CO$, Aethylmethylketon, $CH_3-CO-C_2H_5$.

Das Aceton ist also Dimethylketon. Auch leitet man die Namen der einfachen Ketone aus den sie liefernden Säuren ab, z. B. „*Valeron*“, $(C_4H_9)_2CO$, aus Valeriansäure.

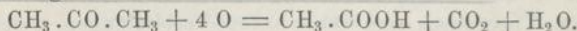
Baeyer (B. 19, 160) nennt die Ketone *Ketosubstitutionsproducte* der Kohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Ketopropan.

Der „*o. N.*“ (S. 27) der Ketone endigt auf „*on*“, also Propanon etc.

Verhalten. 1. Die Ketone sind *reducirbar* zu secundären Alkoholen: $(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2CH.OH$.

Nebenbei entstehen in geringerer Menge Pinakone (s. Glycole).

2. Durch *Oxydationsmittel*, wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, werden die Ketone, verschieden von den Aldehyden, unter Zerfall der Kohlenstoffkette oxydirt zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül:



Es kann eben die CO-Gruppe, welche bereits an 2 Alkoholradicale gebunden ist, bei vierwerthigem Kohlenstoff nur dann in die Gruppe COOH übergehen, wenn eines jener Alkoholradicale abgespalten wird. Regeln über den Verlauf dieser Oxydationen s. B. 25, R. 121.

Da die durch Oxydation entstehenden Säuren zu dem Keton in keiner reciproken Beziehung stehen, und der Oxydationsprocess ein complicirter ist wie bei den Aldehyden, so erklärt sich, dass die Ketone *keine reducirenden Eigenschaften* besitzen.

3. Durch Phosphorpentachlorid bilden die Ketone die entsprechenden *Dichloride*; das Aceton z. B. das Acetonchlorid.

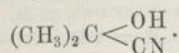
4. *Additionsreactionen.* a) Mit Wasser und Alkohol sind die Ketone für gewöhnlich nicht verbindbar, aus bei den Aldehyden und S. 148 erörterten Gründen.

Mit Mercaptanen bilden sie die dem Acetal (S. 145) analogen „*Mercaptole*“, z. B. $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ (B. 18, 883).

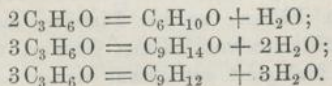
b) Mit Ammoniak entstehen unter Wasseraustritt die basischen *Acetonamine*: Diacetonamin, $C_6H_{13}NO$; Triacetonamin, $C_9H_{17}NO$ (*Heintz*), unter complicirter Reaction als bei den Aldehyden, indem 2 oder 3 Molecüle Aceton mit einem Molecül Ammoniak unter Wasseraustritt sich vereinigen.

c) Mit saurem schwefligsaurem Natron vereinigen sich die Ketone, welche die Gruppe $CH_3 \cdot CO-$ enthalten (auch einige andere), zu krystallisirten Verbindungen, z. B. Aceton zu $(CH_3)_2C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3Na \end{matrix} + H_2O$, acetonschwefligsaurem Natron, welche durch Sodalösung meist wieder zerfallen unter Rückbildung des Ketons. Diese sehr wichtige Reaction dient zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

d) Mit Blausäure entstehen die Nitrile höherer Säuren, ähnlich wie bei den Aldehyden, z. B. das Acetoncyanhydrin:



5. Die Eigenschaft der Polymerisirbarkeit kommt den Ketonen im Gegensatz zu den Aldehyden nicht zu, wohl aber jene der *Condensirbarkeit*. Wie der Aldehyd in Crotonaldehyd, so wird Aceton durch Einwirkung mancher Agentien, wie Kalk, Kali, Salzsäure, Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser je nach den Bedingungen in Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, oder Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate), verwandelt:



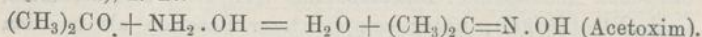
Analoge Acetoncondensationen erfolgen auch mit anderen Ketonen oder Aldehyden unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge, zumal von Natriumäthylat (B. 20, 655). Es entstehen so complicirtere Ketone (A. 218, 121).

6. Durch Schwefelwasserstoff allein werden die Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nicht verändert, bei Gegenwart von Condensationsmitteln (Salzsäure etc.) aber in Trithioketone übergeführt [B. 28, 895], welche beim Erhitzen in einfache Thioketone zerfallen. Letztere sind leicht veränderlich und von sehr üblem Geruch [B. 22, 2592].

7. Durch Halogene entstehen *Substitutionsproducte*.

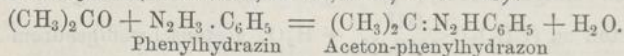
8. Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Ketone (selbst C_{35}) wie die Aldehyde glatt zu Oximen (s. S. 143), die man *Ketoxime*

oder Acetoxime nennt (V. Meyer, B. 15, 1324, 2778; 16, 823, 1784 etc.), z. B.:



Es sind dies meist feste, leicht flüchtige Verbindungen, welche vollkommen analoge Reactionen wie die Aldoxime zeigen (S. 147) und daher auch deren Constitution besitzen. Weiteres s. S. 154.

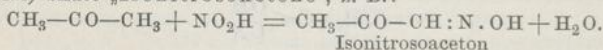
9. Mit *Hydrazinen* entstehen *Hydrazone*, genau wie bei den Aldehyden (E. Fischer, B. 17, 572; s. S. 143):



Aehnlich wirken Semicarbazid und Amidoguanidin (B. 27, 1918); Hydrazinhydrat selbst führt zu mannigfaltigeren Producten, s. J. pr. Ch. (2) 44, 535, 544, so aus Aceton zu „Ketazin“, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}-\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind sehr werthvoll zur Erkennung des Aldehyd- oder Ketoncharakters einer Substanz.

10. *Salpetrige Säure* (z. B. Salpetrigsäureester und Natriumäthylat) bildet „Isonitrosoketone“, z. B.:



Dieselben enthalten die gleiche Gruppe (N.OH) wie die Oxime, welche gegen Sauerstoff austauschbar ist unter Bildung von Ketonaldehyden oder Diketonen (s. d.).

1. Aceton (Propanon), $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, = $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Schon lange bekannt; Formel ermittelt von *Liebig* und *Dumas* 1832.

Findet sich in sehr geringer Menge im normalen Harn, im Blut, in Transsudaten etc.; in weit grösserer Menge (Acetonurie) in pathologischen Fällen, so bei Diabetes mellitus. *Entsteht* u. a. bei der Destillation von Zucker, Gummi, Cellulose etc., ist daher im rohen Holzgeist enthalten; ferner aus Allylen, C_3H_4 (S. 62), durch Quecksilberchlorid. Wird durch trockene Destillation von essigsauerm Kalk dargestellt.

Eigenschaften (s. o. „Verhalten“). Bei 56° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem und erfrischendem Geruch. Specif. Gew. 0,81 bei 0°. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salze abgeschieden. Ist mit Alkohol und Aether mischbar. Kaliumpermanganat oxydirt in der Kälte nicht; Chromsäure zu Essigsäure und Kohlensäure.

Durch Einwirkung metallischen Natriums entsteht **Acetonnatrium**, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{ONa})=\text{CH}_2$, die Natriumverbindung des β -Allylalkohols (s. d.).

Nachweis des Acetons z. B. durch Ueberführung in Indigo mittelst o-Nitrobenzaldehyd und wenig Natronlauge.

Monochloraceton, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$, auch *Metacylchlorid* genannt, ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit (S.-P. 119°).

Perbromaceton, $\text{C}_2\text{Br}_6\text{O}$, ist bekannt (s. Abbau arom. Vbdgn).

Cyanaceton (3-Butanonitril), $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CN}$, eine farblose, sehr leicht polymerisierbare Flüssigkeit. Giebt eine Natriumverbindung.

Isonitrosoaceton, $\text{CH}_3\text{—CO—CH:N.OH}$ (B. 15, 3007, siehe vor. S.), entsteht auch durch Einwirkung salpetriger Säure auf Acetessigester. Silbergänzende Blättchen, Schmelzpunkt 65°. Giebt bei Reduction in saurer Lösung Aminoaceton (s. d.).

Sulfonal, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Aceton und Mercaptan mit Chlorwasserstoff behandelt, und das dabei zunächst gebildete **Mercaptol**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ [einen Abkömmling des hyp. *Acetonylglycols*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2$], mit Kaliumpermanganat zum zugehörigen Sulfon oxydirt. Prismen, Schmelzpunkt 125°. Wirkt schlaferegend, desgl. das verwandte **Trional**.

Mesityloxyd, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, = $\text{CH}_3\text{—CO—CH=C}(\text{CH}_3)_2$ (*Kane* 1838, *Baeyer*), ist eine gewürzig riechende, bei 132° siedende Flüssigkeit.

Phoron, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, = $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}]_2\text{CO}$, bildet leicht schmelzbare gelbe Krystalle. Beide entstehen aus Aceton durch Sättigen mit Chlorwasserstoff (A. 180, 1). Const.: s. a. B. 26, 3052.

2. **Aethylmethylketon** (Butanon), $\text{CH}_3\text{—CO—C}_2\text{H}_5$, ist im rohen Holzgeist enthalten und entsteht durch Oxydation des secundären Butylalkohols. S.-P. 81°.

Isonitrosomethylaceton, $\text{CH}_3\text{—CO—C(N.OH)—CH}_3$ (Butanon-2-oxim-3), ist das dem Isonitrosoaceton analoge Derivat des Aethylmethylketons und entsteht jenem analog aus Methylacetessigester und salpetriger Säure (B. 20, 531). Uebergang in Diacetyl, s. d.

3. **Diäthylketon** (3-Pentanon), *Propion*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$. S.-P. 104°.

4. **Dipropylketon** (4-Heptanon), *Butyron*. S.-P. 144°.

5. **Pinakolin** (Dimethyl-2-butanon-3), *Methyl-tertiärbutylketon*, $(\text{CH}_3)_3\text{C—CO—CH}_3$, entsteht mittelst einer eigenthümlichen Umlagerung, der „Pinakolinreaction“, aus Pinakon (s. d.) durch verdünnte Schwefelsäure. S.-P. 106°.

6. **Methylheptanon**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13}$, in ätherischen Oelen enthalten, entsteht durch Oxydation von Citral.

7. Ferner sind bekannt **Ketone** mit 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 Kohlenstoffatomen; die Ketone

Lauron, $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}$, = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{—CO—C}_{11}\text{H}_{23}$, aus laurinsäurem Kalk;

Myriston, $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}$, aus myristinsäurem Kalk;

Palmiton, $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}$, aus palmitinsäurem Kalk, und

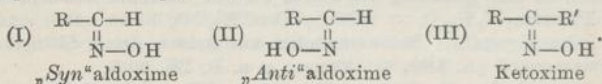
Stearon, $\text{C}_{35}\text{H}_{70}\text{O}$, aus stearinsäurem Kalk; endlich die Ketone

C_{20} , C_{22} und C_{24} , welche durch Destillation von normalheptylsäurem mit myristin-, palmitin- oder stearinsäurem Kalk gewonnen worden sind. Alle diese Ketone sind von *Krafft* durch Verwandlung in die Chloride $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$ und Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Paraffine übergeführt worden.

Ketoxime.

Acetoxim (2-Propanoxim), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{OH}$, bildet bei 60° schmelzende Krystalle, die unzersetzt bei 135° flüchtig und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Stereoisomere Oxime. Wie bei Aldoximen (S. 147) sind auch bei vielen Ketoximen structuridentische Isomere beobachtet worden, deren Auftreten auf der *Configuration* des Molecüls, und zwar auf der Stellung des mit dem Stickstoff verbundenen Hydroxyls beruht (s. Stickstoffisomerie, S. 25). Die Isomeren, welche sich in einander überführen lassen, zeigen in chemischer Beziehung von einander gewisse Abweichungen, welche offenbar durch die räumliche Nachbarschaft der event. reagirenden Gruppen bedingt sind. Die eine Art der Aldoxime spaltet im Gegensatz zur anderen mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte Wasser ab und geht in Nitrile über, woraus man auf die räumliche Annäherung des Hydroxyls und des Aldehydwasserstoffs in ihnen [„Syn“-Stellung, „Synaldoxime“, im Gegensatz zur „Anti“-Stellung, „Antialdoxime“] schliesst (s. I u. II):



Bei Ketoximen existirt eine analoge Verschiedenheit, falls sie asymmetrisch [R verschieden von R'] sind, indem sie je nach ihrer Zugehörigkeit zur „Syn“- oder „Anti“-Reihe bei der „Beckmann'schen Umlagerung“, siehe Tolyphenylketoxime, ein anderes Verhalten zeigen (B. 24, 23). — Literatur: Beckmann, B. 22, 431; 27, 300; Hantzsch und Werner, B. 23, 1; ferner B. 24, 13, 3479, 4018; 25, 1908, 2164.

Normale Verbindungen.

Der von Kraft geführte Nachweis, dass die seither als „normale“ Paraffine etc. bezeichneten Verbindungen eine *geradlinig verlaufende Kohlenstoffatomkette* enthalten, beruht auf der Möglichkeit, aus den Säuren C_n durch Destillation ihrer Barytsalze mit essigsäurem Baryt ohne Verzweigung der Kohlenstoffkette die Ketone C_{n+1} darzustellen (da ja das Carboxyl der Säuren endständig ist, und folglich auch die synthetisch statt Hydroxyl eintretende Methylgruppe), diese Ketone durch Oxydation in die Säuren C_{n-1} zu verwandeln, und endlich diese drei Verbindungen dann in die zugehörigen Paraffine C_n , C_{n+1} und C_{n-1} überzuführen.

Die Paraffine verschiedener Herkunft erweisen sich bei gleichem Kohlenstoffgehalte als identisch.

Nun entsteht das Paraffin C_{n-1} auch aus der Säure C_{n-2} nach obiger Reaction. Ist daher die Säure C_{n-2} normal, so ist es auch das Paraffin C_{n-1} , die Säure C_n u. s. f. Die Frage nach der Constitution eines Paraffins lässt sich daher zurückführen auf diejenige nach der Constitution eines um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Paraffins (Forts. S. 156.)

Vergleich der Aldehyde und Ketone.

Aldehyde, X.CHO	Ketone $\begin{matrix} X \\ \diagup \\ >C \\ \diagdown \\ X \end{matrix}$ CO
Bildungsweisen.	Bildungsweisen.
<ol style="list-style-type: none"> 1. Oxydation primärer Alkohole $C_n^{1)}$ (und anderer Substanzen). 2. Reduction von Säuren C_n (Destillation der Kalksalze mit ameisensaurem Kalk). 3. Aus Dichloriden $X.CHCl_2$. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Oxydation secundärer Alkohole C_n (u. anderer Verbindungen). 2. Aus Säuren durch Destillation der gemischten Kalksalze. 3. Aus Dichloriden $X_2=CCL_2$. 4. Aus Säurechloriden und Zinkalkyl. 5. Aus Ketonsäuren durch Kohlen-säureabspaltung.
Eigenschaften.	Eigenschaften.
<ol style="list-style-type: none"> 1. Reducirbar zu primären Alkoholen. 2. Oxydirbar zu Säuren C_n, reduciren stark. 3. Mit PCl_5 Dichloride $-CHCl_2$. 4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, Essigsäure, selten]. c) Ammoniak: Aldehydammoniak. d) $NaHSO_3$; krystallisirende Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren. 5. Polymerisirbar; mit KOH oft Verharzung. 6. Condensirbar, z. B. zu Aldol, $C_4H_8O_2$, und Crotonaldehyd. 7. Substituirbar, z. B. z. $CCl_3.CHO$, Chloral. 8. Mit H_2S zunächst mercaptanartige Additionsproducte, daraus durch Condensationsmittel Trithioaldehyde. 9. Mit Hydroxylamin: Aldoxime, $R-CH=N.OH$. 10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reducirbar zu secundären Alkoholen. 2. Oxydirbar zu Säuren C_n-x, reduciren nicht. 3. Mit PCl_5 Dichloride $>CCL_2$. 4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, beides selten]. c) NH_3: Acetonamine unter H_2O-austritt. d) $NaHSO_3$; krystallisirende Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren. 5. — 6. Condensirbar zu $C_6H_{10}O$, $C_9H_{14}O$, C_9H_{12} (Mesitylen). 7. Substituirbar, z. B. zu Monochloraceton, $CH_3-CO-CH_2Cl$. 8. Mit H_2S keine Addition; durch Condensationsmittel Trithioketone. 9. Mit Hydroxylamin: Ketoxime, $R_2>C=N.OH$. 10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.

1) Bedeutet: mit n, d. h. mit gleich vielen Kohlenstoffatomen.

60°
in

bei
leren
Stel-
stoff-
hren
Ab-
der
Ald-
chon
f die
fs in
Stel-

s sie
r Zu-
Um-
eigen
und

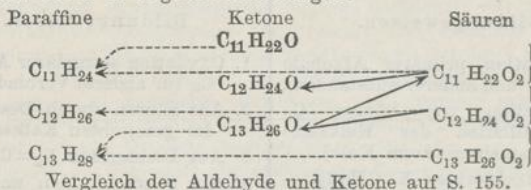
nale“
fende
den
Baryt
tellen
die
etone
diese
und

chem

nach
h das
ution
der
affins

bzw. der entsprechenden Säure. Verfolgt man diese Beziehungen abwärts, indem man dabei von den in der Natur vorkommenden Säuren C_{18} , C_{16} , C_{14} und C_{12} (s. d.) ausgeht, so gelangt man schliesslich zu einer Nonylsäure, welche nach ihrer Synthese unzweifelhaft normal ist; daher sind auch diese Säuren und die davon abzuleitenden Paraffine, Ketone etc. normal.

Man hat z. B. folgende Beziehungen:



VI. Einbasische fette Säuren.

A. Gesättigte Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Hierzu Tabelle auf S. 157.

Durch Oxydation der primären Alkohole oder der zugehörigen Aldehyde gelangt man zu den einbasischen fetten Säuren, und zwar, wenn man von gesättigten Alkoholen ausgeht, zu den gesättigten einbasischen fetten Säuren, auch Säuren der „aliphatischen Reihe“ genannt, denen sich wieder wie bei den Alkoholen ungesättigte Verbindungen anschliessen. Diese Säuren sind *einbasisch*, weil sie nur eine Reihe von Salzen und Estern zu erzeugen vermögen; sie besitzen mithin nur ein ersetzbares Wasserstoffatom. Sie heissen *fette Säuren*, weil manche in den Fetten enthalten sind, andere durch deren Oxydation entstehen.

Die Anfangsglieder der Reihe sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von stechendem Geruch und ätzender Wirkung, die sich in Wasser leicht lösen und in dieser Lösung stark saure Reaction zeigen. Wasserfreie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure röthen blaues Lackmuspapier nicht. Die mittleren Glieder riechen unangenehm nach ranziger Butter oder Schweiss; sie sind ölig und in Wasser wenig löslich. Beweglichkeit, Geruch und Löslichkeit nehmen mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt ab. Die höheren Glieder von C_{10} an sind fest, paraffinähnlich, in Wasser unlöslich und schliesslich nicht mehr bei gewöhnlichem Druck, sondern nur noch im Vacuum unzersetzt destillierbar; ihr

Uebersicht der Säuren $C_n H_{2n} O_2$.

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Ameisensäure		99°	$CH_2 O_2$		$C_{11} H_{22} O_2$
Essigsäure	17°	118°	$C_2 H_4 O_2$		$C_{12} H_{24} O_2$
Propionsäure	— 36°	141°	$C_3 H_6 O_2$		$C_{13} H_{26} O_2$
Buttersäure { normale	0°	163°	$C_4 H_8 O_2$		$C_{14} H_{28} O_2$
{ Iso-	— 79°	154°			
Valeriansäure, 1. normale	— 58°	186°	$C_5 H_{10} O_2$		$C_{16} H_{32} O_2$
2. gewöhnliche	— 51°	175°			
3. Trimethylelessigsäure	+ 35°	164°			$C_{18} H_{36} O_2$
4. Aethylmethylelessigs.	fl.	175°			$C_{19} H_{38} O_2$
Capronsäure	— 2°	205°	$C_6 H_{12} O_2$		$C_{20} H_{40} O_2$
Heptylsäure ²⁾	— 10°	224°	$C_7 H_{14} O_2$		$C_{22} H_{44} O_2$
Caprylsäure ²⁾	+ 16°	236°	$C_8 H_{16} O_2$		$C_{24} H_{48} O_2$
Nonylsäure ²⁾	+ 12°	254°	$C_9 H_{18} O_2$		$C_{27} H_{54} O_2$
Caprinsäure	+ 31°	269° 1) { 202°	$C_{10} H_{20} O_2$		$C_{30} H_{60} O_2$ (?)
			Undecylsäure		
			Laurinsäure		
			Tridecylsäure		
			Myristinsäure		
			Pentadecylsäure		
			Palmitinsäure		
			Margarinsäure		
			Stearinsäure		
			Nondecylsäure		
			Arachinsäure		
			Behensäure		
			Lignocerinsäure		
			Cerotinsäure		
			Melissinsäure		

1) { bedeutet: S.-P. unter einem Druck von 100 mm. Von C_6 ab beziehen sich die Siedepunkte auf die normalen Verbindungen.

2) Man bezeichnet diese Säuren auch als Heptoxyl-, Octoxyl-, Nonoxylsäure etc.

ab-
den
Bess-
haft
nden

igen
und
den
phen-
ein-
er-
ares
den
hen.
ende
ang,
säure
und
eren
Bess;
ruch
halt
, in
nem
ihr

Säurecharakter kommt nicht mehr in ihrer Reaction auf Lackmus, aber nach wie vor in ihrer Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, zum Ausdruck. In Alkohol und namentlich Aether bleiben sie leicht löslich.

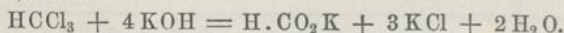
Schmelzpunkts- und Siedepunktsgesetzmässigkeiten s. S. 36 u. 33. Das specifische Gewicht der flüssigen Säuren ist anfangs > 1 , von C_3 ab < 1 , und nimmt andauernd bis etwa 0,8 ab, indem der Paraffincharakter des Kohlenwasserstoffradicals überwiegend wird.

Vorkommen. Manche Säuren dieser Reihe kommen in der Natur in freier Form vor, häufiger aber als Ester, und zwar a) als Ester einwerthiger Alkohole, *Wachsarten*; b) als Ester des Glycerins, *Glyceride*, in den meisten pflanzlichen und thierischen Fetten und Oelen. Weiteres siehe S. 172.

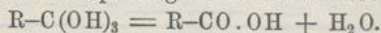
Bildung. 1. Durch *Oxydation* der primären Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$, oder der daraus zunächst entstehenden Aldehyde, $C_nH_{2n}O$.

1^a. Auch aus vielen anderen Verbindungen durch (mit Kohlenstoffabspaltung verbundene) *Oxydation*, so aus den Ketonen, secundären und tertiären Alkoholen, den höheren Homologen der gleichen Reihe etc.

2. Aus den *Halogenverbindungen*, $C_nH_{2n-1}X_3$, welche die Atomgruppe $-CX_3$ enthalten, sind einige Säuren dargestellt worden, z. B.:



Man könnte bei dieser Reaction einen Austausch der drei Chloratome gegen drei Hydroxyle erwarten unter Bildung der intermediären Verbindungen $H.C\equiv(OH)_3$ resp. $R-C(OH)_3$. Solche sind jedoch conform den schon bei den Aldehyden und Ketonen beobachteten Gesetzmässigkeiten nicht existenzfähig, sondern gehen unter Wasserabspaltung in die Säuren über:



Indessen sind Derivate solcher Verbindungen, welche man als dreiwertige Alkohole betrachten könnte, und als „Orthosäuren“ bezeichnet, bekannt, z. B. der aus Chloroform und Natriumäthylat dargestellte *Orthoameisensäureäthylester*, $HC(OC_2H_5)_3$, eine neutrale, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, bei 146° siedende Flüssigkeit.

3. Aus den *Cyanverbindungen der Alkoholradicale*, $C_nH_{2n+1}.CN$.

Die aus den Jodiden der Alkoholradicale durch Erhitzen mit Cyankalium dargestellten Cyanide (Nitrile) werden durch

Ver
gefü

Salz

kam
medvon
früh
auch
Alk
tisc
stoff
vonPara
CH₄
theil
Koh
S. 1

Koh

die
Zin

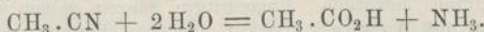
alk

ent

dur

ode
C₃H

Verseifung in die fetten Säuren und Ammoniak übergeführt, z. B.:

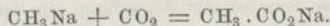


Die Verseifung erfolgt durch Erwärmen mit Kalihydrat, oder Salzsäure, oder z. B. mit einer 66- bis 85-procentigen Schwefelsäure.

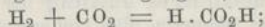
Die Blausäure liefert so Ameisensäure, neben Ammoniak; sie kann daher als das Nitril der ersteren betrachtet werden. Intermediär werden Säureamide gebildet (s. S. 117 und 189).

Auf die Wichtigkeit dieser Reaction, durch welche man von einem Alkohol C_n zu der Säure C_{n+1} gelangt, ist bereits früher hingewiesen worden (S. 117). Da man die Säuren, wenn auch nur umständlich, durch Reduction in die entsprechenden Alkohole überführen kann, so ist schrittweise ein synthetischer Aufbau der kohlenstoffreicheren Alkohole aus kohlenstoffärmeren möglich, welcher zumal für die normalen Alkohole von Wichtigkeit ist (Lieben und Rossi). S. S. 86.

4. Man kann sich die Säuren als bestehend denken aus den Paraffinen $\text{C}_{(n-1)}\text{H}_{2(n-1)+2}$ und Kohlensäure, z. B. Essigsäure aus $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, die Ameisensäure aus $\text{H}_2 + \text{CO}_2$. Diese zwei Bestandtheile lassen sich indirect mit einander vereinigen. So addirt sich Kohlensäure in der Wärme an Kalium- oder Natriumalkyl (Wanklyn, S. 136), z. B.:

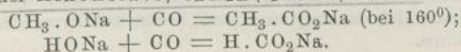


Die Ameisensäure entsteht in analoger Weise aus Wasserstoff und Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen (S. 163):

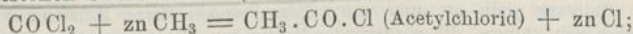


die Propionsäure durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf Zinkäthyl unter Druck bei 160°.

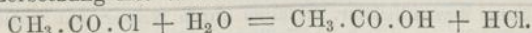
5. Durch Ueberleiten von Kohlenoxyd über erhitzte Aetzalkalien oder Alkoholate, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{ONa}$, z. B.:



6. Durch Einwirkung von Phosgen, COCl_2 , auf Zinkalkyl entstehen Säurechloride (S. 187), z. B.:



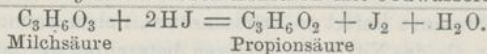
durch Zersetzung mit Wasser entstehen daraus die Säuren:



7. Aus wasserstoffärmeren Säuren ($n > 2$) durch directe oder indirecte Wasserstoffzufuhr; z. B. entsteht die Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, aus Acrylsäure, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$.

Man kann diese Wasserstoffzufuhr u. a. durch Jodwasserstoff und Phosphor, oder indirect durch Addition von Bromwasserstoff und Rückwärtssubstitution bewirken. Ungesättigte Säuren geben auch beim Schmelzen mit Aetzkali hierhin gehörige Säuren; so giebt die Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, zwei Molecüle Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

8. Aus *Oxysäuren* durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, z. B.:



9. Aus vielen *mehrbasischen Säuren* durch partielle Abspaltung von Kohlendioxyd; z. B. aus Oxalsäure Ameisensäure (s. S. 164): $C_2O_4H_2 = CO_2 + H.CO_2H$.

10. *Acetessigestersynthesen*. Aus Essigsäure können die Homologen $R-CH_2-COOH$ und $\begin{array}{c} R \\ | \\ R' > C, H - CO_2H \end{array}$ dargestellt werden, indem man erstere zunächst in Acetessigester, $CH_3-CO-CH_2-COO.C_2H_5$ (s. d.), verwandelt, in diesen Alkoholradicale einführt und dann die erhaltenen Verbindungen durch concentrirtes alkoholisches Kali rückwärts spaltet. Beim Acetessigester (S. 236 ff.) ist hierauf näher einzugehen.

10^a. Eine analoge Reaction beruht auf der Verwendung von *Malonsäureester* (s. S. 243).

11. Durch Electrolyse auf complicirterem Wege (B. 28, 2429). **Trennung.** Die natürlichen Fette sind fast stets Glyceride mehrerer Säuren, so dass bei der Verseifung ein Säuregemenge resultirt. Die Zerlegung solcher Gemenge wird bewirkt:

a) durch fractionirte Destillation im stark luftverdünnten Raume; b) durch fractionirte Fällung der in Alkohol gelösten Säuren mit essigsaurer Magnesia (die kohlenstoffreichere Säure wird zuerst niedergeschlagen), mit Chlorcalcium etc.; c) durch fractionirte Lösung: die trockenen Baryumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sind verschieden, mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt stark zunehmend, in Alkohol löslich; d) durch fractionirte (partielle) Sättigung und Ueberdestilliren der nicht gebundenen Säure.

Verhalten. 1. *Salze*. Als einbasische Säuren bilden die vorliegenden Säuren neutrale Salze, z. B. $(C_2H_3O_2)Na$.

Indessen giebt es auch *saure Salze*, wegen deren Existenz man geneigt sein könnte, die einbasische Natur der Säuren zu bezweifeln: die sogenannten *übersauren Salze*. Dieselben sind aber nur aus stark saurer Lösung krystallisirbar, zerfallen durch Wasser und verlieren die überschüssige Säure auch beim Erhitzen. Man darf daher annehmen, dass in ihnen Molecülverbindungen der neutralen Salze mit Säuren vorliegen, in welchen die Säure die Rolle von Krystallwasser spielt. Der ganze übrige chemische Charakter der Säuren beweist ihre Monobasicität.

2. Von den einbasischen Säuren, auch den substituirten, leiten sich in ganz analoger Weise wie von den einwerthigen Alkoholen ausser den Salzen weitere Derivate ab. Das typische Wasserstoffatom ist austauschbar gegen ein Alkoholradical unter Bildung eines *Esters*, oder gegen ein zweites Säureradical, wodurch ein *Anhydrid* entsteht; ferner ist das Hydroxyl ersetzbar durch ein Halogenatom, zumal Chlor; dadurch entstehen *Chloride* oder Chloranhydride der Säuren. Siehe „Säurederivate“ S. 182.

Beim Austausch des Hydroxyls gegen SH entstehen *Thiosäuren* gegen NH₂ *Amide* etc. Das Chlorid der Essigsäure ist das *Acetylchlorid*, CH₃-CO.Cl, dasselbe regenerirt schon mit Wasser wieder die Essigsäure. Das Amid derselben ist das



welches auch mit Leichtigkeit die Säure zurückbildet (s. u.).

3. Durch Halogen werden die Säuren substituirte.

4. Durch Erhitzen der Alkalisalze mit Natronkalk oder häufig auch der Silbersalze für sich wird Kohlensäure abgespalten („Entcarboxyhirung“) und ein Paraffin gebildet (siehe S. 45, C.). Paraffine entstehen auch durch Electrolyse der Alkalisalze der Säuren (S. 46, D. 3).

5. Von Oxydationsmitteln werden die meisten Säuren nur langsam angegriffen, mit Ausnahme der Ameisensäure, welche leicht zu Kohlensäure oxydirbar ist und daher reducirend wirkt.

6. Durch Erhitzen der Kalksalze der Säuren mit ameisen-saurem Kalk werden sie zu Aldehyden, durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Paraffinen reducirt.

6^a. Durch trockene Destillation der Kalksalze oder Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid werden sie in die Ketone (C_{n-1}H_{2n-1})₂CO übergeführt.

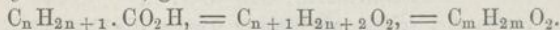
7. Umwandlung in die Aminbasen C_{n-1}: s. S. 190.

8. Abbau der höheren Säuren: a) mittelst der Ketone: S. 150; b) mittelst der Säureamide: S. 191.

Constitution. Aus den Bildungsweisen (zumal 3, 4 und 6), sowie dem Verhalten (s. o. 3) folgt, dass die Essigsäure und ihre höheren Homologen Alkoholradicale enthalten. Specieell die Ueberführbarkeit der Alkohole in um ein Kohlenstoffatom reichere Säuren mittelst der *Cyanide* ist hierfür beweisend. Letztere enthalten das Alkoholradical an die Cyangruppe —C≡N gebunden.

Bei der Verseifung bleibt das Alkoholradical unverändert, der dreiwertige Stickstoff wird gegen O'' und (OH)' ersetzt, welche an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Cyangruppe treten und also die Gruppe $-\text{CO}_2\text{H}$, $= -\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ bilden.

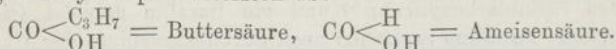
Mithin ist aller Sauerstoff in den Säuren an ein einziges Kohlenstoffatom in Form der Gruppe CO_2H gebunden. Diese Gruppe, Carboxyl genannt, ist charakteristisch für das Vorhandensein saurer Eigenschaften. Man kann daher die einbasischen Säuren auch als Verbindungen der Alkoholradicale mit Carboxyl betrachten, gemäss der Schreibweise:



Die Ameisensäure ist dem entsprechend die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, $\text{H}-\text{CO}_2\text{H}$.

Je nachdem jenes Alkoholradical primär, secundär oder tertiär ist, unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre Säuren.

Vom hypothetischen Kohlensäurehydrat, $\text{CO}(\text{OH})_2$, leiten sich die einbasischen Säuren durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl resp. Wasserstoff ab:



Sie werden auch als organische Carbonsäuren bezeichnet. Man kann sie aus den Paraffinen durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl ableiten. So ist die Essigsäure Methancarbonsäure etc.

Es steht ausser Zweifel, dass es gerade das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe (das „typische“ Wasserstoffatom) ist, welches bei der Salzbildung gegen Metall ersetzt wird, denn die vorliegenden Säuren sind alle einbasisch, mithin ist die Anzahl der im Alkoholradical vorhandenen Wasserstoffatome für den Säurecharakter gleichgültig. In den zwei- und höherbasischen Säuren hat man demgemäss zwei oder mehr Carboxyle anzunehmen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der primären Alkohole, $\text{R}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, mit jener der zugehörigen Säuren, $\text{R}-\text{CO} \cdot \text{OH}$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$ oder H), so erscheinen letztere von ersteren durch Austausch der zwei Wasserstoffatome des Carbinols gegen ein Sauerstoffatom abgeleitet. Der Charakter der Ausgangssubstanz wird also durch den Eintritt des electronegativen (acidificirenden) Sauerstoffs völlig verändert.

Es sei daran erinnert, dass aus der Constitution der Säuren die Constitution der Aldehyde und Ketone, der primären und secundären Alkohole, des Glycols, Aethylens, Aethylenbromids abgeleitet wird.

Die rationellen Formeln der vorliegenden Säuren kann man in verschiedener Weise schreiben, je nachdem, welche Umsetzung man verdeutlichen will. Vergl. S. 26.

Die ausser dem Hydroxyl vorhandene Gruppe C_2H_3O oder $CH_3.CO$, das Acetyl (Aethanoyl), welche den meisten Essigsäurederivaten gemeinsam und wie ein Element durch Austausch in andere Verbindungen einführbar ist, ist das *Radical* der Essigsäure (s. S. 29).

Analog setzen sich die Radicale der Homologen zusammen, z. B. $H.CO$, Formyl (Methanoyl); C_3H_5O , Propionyl; C_4H_7O , Butyryl etc.

Man bezeichnet diese Säureradicalc oft mit dem Collectivnamen „*Acyle*“ (Liebermann).

Die Aldehyde können als Wasserstoffverbindungen der Säureradicalc, die Ketone als Verbindungen derselben mit Alkoholradicalen aufgefasst werden:

$(CH_3.CO)H$, Aldehyd; $(CH_3.CO).CH_3$, Aceton.

Der „*o. N.*“ (S. 27) der Fettsäuren wird durch Anhang des Wortes „*säure*“ an den Namen des Paraffines mit gleicher Kohlenstoffanzahl gebildet, wobei also das „*C*“ der Carboxylgruppe mitzurechnen ist.

Isomerien. Die Säuren der Essigsäurereihe weisen dieselben Isomeriefälle auf, wie die Alkohole, deren Molecül ein Kohlenstoffatom weniger enthält, denn sie entstehen aus diesen mittelst der Cyanide. So existiren also: eine Propionsäure; zwei Buttersäuren, entsprechend den zwei Propylalkoholen; vier Valeriansäuren, analog den vier Butylalkoholen u. s. f. Für $C_{10}H_{20}O_2$ sind schon 211 Isomere denkbar. Unter allen solchen Isomeren ist stets nur eines eine normale Säure.

Andererseits ist die Anzahl isomerer Säuren mit n Kohlenstoffatomen gleich derjenigen der isomeren primären Alkohole von gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Ameisensäure (Methansäure), *Acidum formicicum*, CH_2O_2 , (Samuel Fischer und John Ray 1670; Marggraf). Vorkommen: frei in den Ameisen, zumal *Formica rufa*, in den Processionsraupen (*Bombyx processionea*), den Borsten der Brennesseln, den Früchten des Seifenbaumes (*Sapindus saponaria*), in den Tamarinden und Fichtennadeln; in kleiner Menge in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, im Scheweisse, im Urin, im Fleischsaft.

Bildung. Aus Cyanwasserstoff, Chloroform, Methylalkohol etc., s. allgemeine Bildungsweisen.

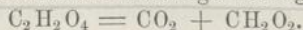
Die Vereinigung von Wasserstoff und Kohlensäure (s. S. 159) vollzieht sich, wenn man deren Gemenge dem Einfluss der dunklen elec-

trischen Entladung aussetzt, oder feuchte Kohlensäure auf Kalium wirken lässt (*Kolbe* und *Schmidt* 1861), oder Alkalibarbonate etc. mit Natriumamalgam behandelt (B. 28, R. 458).

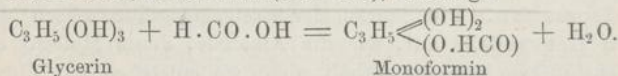
Ameisensäure entsteht ferner bei der trockenen Destillation oder bei der Oxydation verschiedener organischer Substanzen, z. B. Stärke (*Scheele*); auch bei deren Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure (*Zucker*).

Darstellung. 1. Kohlenoxyd wird von Natronkalk bei 210° unter Bildung von ameisenurem Natron absorhirt (*Merz*).

2. Durch Erhitzen von Oxalsäure entsteht in kleiner Menge (neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser) Ameisensäure, desgleichen durch Einwirkung directen Sonnenlichtes auf ihre mit Uranoxyd versetzte wässerige Lösung:



Besonders beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100 bis 110° (*Berthelot*, *Lorin*) tritt dieser Zerfall in Kohlensäure und Ameisensäure ein, welche letztere sich mit dem Glycerin zu einem Ester, Monoformin (s. S. 209), vereinigt:



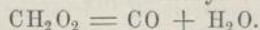
Glycerin

Monoformin

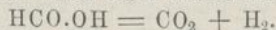
Dieses Monoformin wird alsdann entweder durch Kochen mit viel Wasser oder durch Zugabe neuer Oxalsäure (durch deren Krystallwasser) verseift, wobei sich in letzterem Falle unter Kohlensäureabspaltung neue Mengen Monoformin bilden, welche durch weiteren Oxalsäurezusatz wieder verseift werden u. s. f. So kann eine sehr geringe Menge Glycerin beträchtliche Mengen Oxalsäure in Ameisensäure überführen (B. 15, 928).

Die wasserfreie Säure entsteht durch Zersetzung ihres Blei- oder Kupfersalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, in der Kälte fest. Schmelzpunkt + 9°, Siedepunkt 99°, spec. Gew. 1,22. Riecht durchdringend sauer und stechend nach Ameisen; wirkt stark ätzend und verursacht auf weiche Hautstellen schmerzhaftige Geschwüre. Stärker als Essigsäure. Kräftiges Antisepticum. Zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure glatt in reines Kohlenoxyd und Wasser:



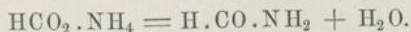
Die Ameisensäure wirkt stark reducirend:



Dem entsprechend zerfällt sie beim Erhitzen auf 160° oder in Verbindung mit Rhodium in Kohlensäure und Wasserstoff.

Man kann diese Reductionsfähigkeit, durch welche die Ameisensäure sich von allen höheren Homologen unterscheidet, erklären durch ihre nahe Beziehung zur Kohlensäure, und auch zurückführen auf einen Aldehydcharakter, welcher aus der Constitutionsformel (H—O—CHO) herausgelesen werden kann.

Salze. Das **Kalium-**, **Natrium-** und **Ammoniumsalz** bilden Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Erstere gehen bei stärkerem Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in oxalsaure Salze über. Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° in Formamid und Wasser:



Bleisalz, $\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$: glänzende, schwer lösliche Nadeln.

Kupfersalz, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, blaue, monokline Krystalle.

Das **Silbersalz** bildet weisse Krystalle; seine Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. Desgleichen erleidet eine Silbernitratlösung beim Erwärmen mit Ameisensäure Reduction.

Quecksilbersalze. Das leicht lösliche Oxydsalz verwandelt sich bei schwachem Erwärmen der Lösung zunächst in das schwer lösliche Oxydulsalz (weisse Blättchen), dann in Quecksilber (charakteristische Reaction).

Quecksilberchlorid wird in wässriger Lösung durch Ameisensäure zu Quecksilberchlorür reducirt.

Essigsäure (Aethansäure), *Acidum aceticum*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

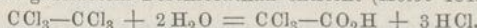
In verdünnter Form, als roher Weinessig, schon den Alten bekannt. In concentrirtem Zustande von *Stahl* (gegen 1700) dargestellt. Als Holzessig erwähnt von *Glauber* (1648). Zusammensetzung ermittelt von *Berzelius* 1814.

Vorkommen. Salze der Essigsäure finden sich in einigen Pflanzensäften, namentlich von Bäumen, und im Schweiß, in der Milz, den Muskeln und Excrementen von Thieren. Ester der Essigsäure kommen gleichfalls vor, z. B. im Crotonöl das Triacetin (S. 209; s. a. S. 172).

Bildung (s. S. 158 ff.). Tritt als Endproduct bei der Oxydation sehr vieler Verbindungen, auch beim Erhitzen derselben mit Alkalien auf.

Historisch interessant ist die folgende Synthese. Das Perchloräthylen, C_2Cl_4 , welches man aus Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , resp. aus Schwefelkohlenstoff und Chlor darstellt, giebt mit Chlor im Sonnen-

licht bei Gegenwart von Wasser Trichloressigsäure, welche offenbar aus zunächst gebildetem Perchloräthan entsteht (*Kolbe* 1843):



Letztere Säure geht durch nascirenden Wasserstoff in Essigsäure über (*Melsens*).

Darstellung. 1. *Aus Alkohol.* Der Alkohol geht in verdünnter (bis 15-procentiger) wässriger Lösung an der Luft unter Vermittelung der „Essigmutter“, eines Häutchens, das aus mikroskopischen Organismen, hauptsächlich *Bacterium aceti*, besteht, langsam in Essigsäure über. Diese sog. „Essiggärung“ tritt ein beim Sauerwerden des Bieres oder Weines, unter Entstehen von Bieressig oder Weinessig.

Der *Essig* ist eine wässrige, meist nur 3- bis 5-procentige Lösung von Essigsäure, welche kleine Mengen Alkohol, höhere Säuren, wie Weinsäure, Bernsteinsäure, und Aethylester der Säuren, etwas Eiweissstoffe etc. enthält. — *Darstellung:* nach dem älteren Verfahren (*Frankreich*) durch Lagern in halb gefüllten, eichenen Holzfässern, oder nach dem neueren Verfahren der Schnelllessigfabrikation (*Schützenbach*).

2. *Aus Holz.* Die trockene Destillation des Holzes (s. S. 88), in gusseisernen Retorten vorgenommen, liefert Gase, z. B. Wasserstoff 15 Proc., Methan 11 Proc., Kohlensäure 26 Proc., Kohlenoxyd 41 Proc., complicirtere Kohlenwasserstoffe 7 Proc., ferner den „Holzessig“, welcher ausser Essigsäure Methylalkohol, Aceton, Homologe der Essigsäure und brenzliche, stark riechende Producte (*Empyreuma*) enthält, endlich den Holztheer, welcher der Carbolsäure verwandte Producte einschliesst.

Man verarbeitet den Holzessig auf Essigsäure durch Ueberführung in das Natrium- oder Calciumsalz, welche durch Erhitzen (erstes bis zum Schmelzen, letzteres bis auf 200°) von Nebenproducten befreit und dann mit Schwefelsäure destillirt werden.

Eigenschaften. Die Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend essigsauer riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt zu bei 17° schmelzenden, grossen Krystallblättern, dem Eisessig. Siedepunkt 118°, Specif. Gew. (15°) 1,055. Der Dampf brennt mit blauer Flamme. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction und Steigen des specifischen Gewichtes ein, dessen Maximum dem Hydrat, $\text{CH}_3\text{.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{.C(OH)}_2$ (Orthoessigsäure), mit einem Gehalt von 77 Proc. Säure und dem Specif. Gew. 1,075 bei 15,5° entspricht; das specifische Gewicht nimmt alsdann bei zunehmender Verdünnung wieder ab,

so dass eine 50-procentige Säure ungefähr das specifische Gewicht der 100-procentigen Säure hat. Den Gehalt einer verdünnten Säure bestimmt man unter Berücksichtigung dieses Umstandes durch Aräometer, oder durch Titration. Die Dampfdichte ist in der Nähe des Siedepunktes viel höher, als die Theorie verlangt, über 250⁰ aber normal. Die Säure ist hygroskopisch und beständig gegen Chromsäure und kaltes Kaliumpermanganat. Sie löst viele organische Verbindungen, auch Phosphor und Schwefel. Sie ist ätzend und erzeugt auf zarten Hautstellen schmerzhafteste Wunden.

Uebergang in Methan und Aethan: S. 47.

Salze. Die Salze der Essigsäure sind in Wasser löslich.

Kaliumacetat, $(C_2H_3O_2)K$, weisse Blätter, zerfliesslich.

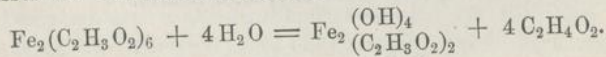
Uebersaures Salz, $(C_2H_3O_2)K + C_2H_4O_2$, krystallisirt aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen. Auch ein Salz $(C_2H_3O_2)K + 2 C_2H_4O_2$ existirt.

Natriumacetat, $(C_2H_3O_2)Na + 3 H_2O$, klare, leicht lösliche, rhombische Prismen (*terra foliata tartari crystallisabilis*).

Ammoniumacetat, $(C_2H_3O_2)NH_4$, ist dem Kaliumsalz ähnlich. Schweisstreibendes Arzneimittel (*Liquor ammonii acetici*). Seine Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak. Es giebt beim Destilliren Acetamid (s. d.).

Eisenoxydulacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_4$, findet als „Eisenbeize“ in der Färberei grosse Verwendung (s. Aluminiumsalz). Das in derselben gleichfalls benutzte normale

Eisenoxydacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$, entsteht beim Mischen von löslichem Eisenoxydsalz mit essigsauerm Natron. Seine Lösung ist tief braunroth; aus derselben wird beim Erhitzen mit viel Wasser ein basisches Salz gefällt:



Es ist officinell als *Liquor ferri acetici*.

Das neutrale **Aluminiumacetat**, nur in Lösung bekannt, wird als „Rothbeize“ in der Kattundruckerei und Färberei in grosser Menge verbraucht. Seine Verwendung beruht auf seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser (z. B. beim Dämpfen) und der Verwandtschaft der restirenden Aluminiumverbindung zu den Farbstoffen. In kleinen Mengen als Adstringens gegen Ruhr etc. benützt.

Bildung (siehe auch allgemeine Bildungsweisen). Entsteht bei der Fäulnis feuchten Fibrins; des Käses (ist daher im Limburger Käse enthalten); bei einer Schizomycetengährung des Glycerins und von Kohlenhydraten (*Pelouze* und *Gélis*; *Fitz*; s. u.). Ferner bei der Oxydation von Albuminaten mit Chromsäure, von Fetten mit Salpetersäure, von Coniin etc.; auch bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung durch die „Buttersäuregährung“ von Zucker oder Stärke, veranlasst durch Spaltpilze (z. B. *Bacillus butyricus*), bei Gegenwart von Calciumcarbonat oder Zinkoxyd, welche die sich bildende freie Säure binden.

Wird die Gährung durch unreines Aussaatmaterial, faulen Käse etc., eingeleitet, so entsteht durch andere Mikroorganismen meist zunächst Milchsäure, welche dann erst durch die *Buttersäurebacillen* in Buttersäure übergeführt wird.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem, bei Gegenwart von Ammoniak schweissartigem Geruch, mit Wasser mischbar und aus der wässerigen Lösung aussalzbar. Siedepunkt 163°. Schwierig oxydirbar.

Das **Calciumsalz**, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, bildet glänzende Blättchen und ist in der Hitze schwerer in Wasser löslich, als in der Kälte (charakteristisch). Bei längerem Erhitzen der gesättigten Lösung verwandelt es sich in das Calciumsalz der Isobuttersäure.

Das **Silbersalz**, $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$, glänzende Blättchen, ist in Wasser schwer löslich.

2) **Isobuttersäure** (2-Methylpropansäure), *Dimethylessigsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$. Ist in freiem Zustande im Johanniskraut (*Redtenbacher*), in der Wurzel von *Arnica montana*, als Ester in *Pastinaca sativa* und im Römisch-Kamillenöl enthalten. Gewinnung aus Isopropylecyanid (*Erlenmeyer*), durch Oxydation des Isobutylalkohols, durch Acetessigestersynthese (s. d.) etc.

Sie ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, löst sich aber schwerer in Wasser (1:5) und siedet um 9° niedriger (154°). Im Gegensatz zu dieser ist sie durch Chromsäuremischung leicht oxydirbar zu Aceton resp. Essigsäure und Kohlensäure.

Die Existenz der Isobuttersäure wurde von *Kolbe* theoretisch vorausgesehen (1864). Das **Calciumsalz**, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$, ist, entgegengesetzt seinem Isomeren, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$.

Alle vier theoretisch möglichen Modificationen existiren.

1) **Normale Valeriansäure** (Pentansäure), $CH_3-(CH_2)_3-CO_2H$, *Propylelessigsäure*, aus Normalbutylecyanid (*Liében* und *Rossi* 1871). Siedepunkt 186° . Am besten darstellbar aus Propylmalonsäure (siehe Malonsäuresynthesen), durch Abspaltung von Kohlensäure (B. 21, R. 649). In Wasser schwer löslich (1:27).

2) **Isovaleriansäure** (Methyl-3-butansäure), *gewöhnliche Valeriansäure*, *Isopropylelessigsäure*, $(CH_3)_2=CH-CH_2-CO_2H$, entsteht aus Isobutylecyanid. Sie findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreiche und in vielen Pflanzen, zumal (frei) in den Wurzeln von *Valeriana officinalis* und *Angelica archangelica*, aus denen sie durch Auskochen mit Soda gewonnen wird; ferner z. B. in Delphinthran (*Chevreul* 1817), in den Beeren von *Viburnum opulus*, im Fusschweiss etc. Die natürliche Säure enthält meist auch active Valeriansäure (s. u.) und ist daher optisch activ. Die Oxydation des Gährungsamylalkohols durch Chromsäuremischung führt zu einem ähnlichen Gemenge. In reinem Zustande ist sie optisch inactiv und siedet bei 175° ; sie riecht unangenehm stechend, sauer und nach altem Käse; wirkt ätzend. Findet in der Medicin Verwendung.

3) **Aethylmethylelessigsäure** (Methyl-2-butansäure), *active Valeriansäure*, $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH-CO_2H$. Findet sich in der Natur (s. o.) und entsteht aus dem linksdrehenden Amylalkohol durch Oxydation; sie ist alsdann rechtsdrehend, während sie, synthetisch, z. B. nach der Acetessigesterreaction dargestellt, optisch inactiv ist. Die inactive Säure ist mittelst des Brucinsalzes in die beiden activen Componenten zerlegbar. S.-P. 175° .

4) **Trimethylelessigsäure**, *Pivalinsäure*, $(CH_3)_3C-CO_2H$. Darstellbar aus tertiärem Butylecyanid (*Butlerow* 1873). Bei gewöhnlicher Temperatur fest (Sm.-P. 35° , S.-P. 164°). Riecht ähnlich der Essigsäure.

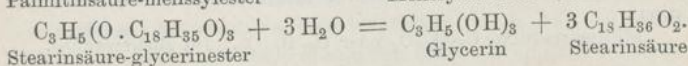
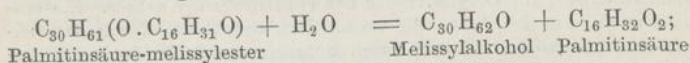
Hexylsäuren, $C_6H_{12}O_2$.

Von Hexylsäuren sind theoretisch acht Isomere denkbar, und bereits sieben bekannt. Unter ihnen ist die wichtigste die

Normale Capronsäure, $CH_3-(CH_2)_4-CO_2H$ (*Chevreul* 1822), welche sich im Cocosnussöl, Limburger Käse, als Glycerinester in der Ziegenbutter findet, und bei der Buttersäuregährung des Zuckers, wie bei der Oxydation von Eiweisskörpern, höheren Fettsäuren etc., ferner bei indirecter Reduction von Zuckerarten entsteht. Riecht sehr unangenehm und anhaftend nach Schweiss und ranziger Butter. Siedepunkt 205° .

Höhere Fettsäuren

Die in der Natur vorkommenden höheren Säuren sind normale Säuren und besitzen meist eine *paare* Kohlenstoffatomzahl. Wie bereits S. 158 besprochen, sind sie meist entweder an einwerthige Alkohole oder an den dreiwertigen Alkohol Glycerin gebunden, und bilden so die Wachsarten einerseits, die Fette und Oele andererseits (s. u.). Man gewinnt sie daraus durch Verseifung, z. B. Kochen mit alkoholischem Kali:



Die höheren Säuren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl, C_{11} , C_{13} , C_{15} und C_{17} , sind synthetisch aus den um ein Atom Kohlenstoff reicheren Säuren durch Ueberführung in die Ketone $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und Oxydation der letzteren dargestellt worden (*Kraft*). S. Seite 154.

Heptylsäure, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Die normale Säure, *Oenanthylsäure* (Heptansäure), entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds, des Oenanthols (S. 139) sowie des Ricinusöls. Sie besitzt schwachen Fettgeruch.

N-Caprylsäure, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, findet sich als Glycerinester in der Ziegen- und Kuhbutter, dem Cocosnussöl etc. Unter $+16^\circ$ fest.

N-Nonylsäure, *Pelargonsäure*, findet sich in Pelargonium roseum. Sie ist aus Normal-Octylalkohol mittelst der Nitrilreaction, ferner durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöls (S. 153) darstellbar.

Caprinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, findet sich in der Ziegenbutter und dem Cocosnussöl; ist auch synthetisch darstellbar. Fest, Sm.-P. 31° .

Undecylsäure erhält man durch Reduction der Undecylensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, welche aus Ricinusöl durch Destillation im Vacuum dargestellt wird.

Laurinsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Im Lorbeeröl, als Glycerinester, Nadeln.

Myristinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. In der Muscatbutter (von *Myristica moschata*); in der Rindergalle.

Palmitinsäure (Hexadecansäure), $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Vorkommen: s. f. S. „Palmitin“. Sie ist am vorteilhaftesten aus dem japanischen Pflanzenwachs oder dem Palmöl (Gemisch von Palmitin und Olein) zu gewinnen, und entsteht auch durch Schmelzen von Oelsäure oder von Cetylalkohol mit Kalihydrat. Sm.-P. 60° .

Margarinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, glaubte man früher in den Fetten aufgefunden zu haben. Man hatte aber ein Gemisch der Säuren C_{16} und C_{18} unter Händen (s. S. 36). Die wirkliche Margarinsäure ist synthetisch, z. B. aus Cetylcyanid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{CN}$, gewonnen worden.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Vorkommen: s. u. „Stearin“. Sie entsteht u. a. durch Hydriren der Oelsäure und wird aus der Shea-Butter oder aus Hammeltalg dargestellt. Sm.-P. 69°.

Mit flüssiger Stearinsäure getränkter Gyps bildet die sog. Elfenbeinmasse.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$. Im Erdnussöl (v. *Arachis hypogaea*).

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. In den Nüssen von *Moringa nux Behen*.

Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$. Im Buchenholztheer; im Erdnussöl.

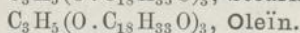
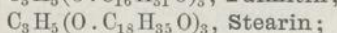
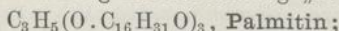
Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, ist frei der Hauptbestandtheil des Bienenwachses; ihr Cerylester der des chinesischen Wachses. Sie entsteht auch, wie überhaupt die hochmolecularen Säuren, aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Schmelzen mit Kalihydrat (Oxydation).

Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$. Im Bienenwachs.

Fette und Oele; Wachsarten.

Die meisten thierischen und pflanzlichen *Fette* und *Oele* (Talg, Schmalz, Butter, Palmöl, Olivenöl, Robbenthran etc.) bestehen fast ausschliesslich aus einem Gemisch der Glycerinester der

Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, welche Ester man kurzweg mit der Endung „in“ bezeichnet, also



Palmitin und Stearin sind fest, Olein flüssig, so dass der Aggregatzustand des Gemisches durch das Zurücktreten oder Vorwiegen des flüssigen Esters bedingt ist.

Die Erkenntniss der Constitution der Fette etc. verdankt man *Chevreul* (1811). Das „Ranzigwerden“ mancher Fette besteht in einer theilweisen Verseifung, wobei riechende Fettsäuren frei werden.

Die meisten *Wachsarten* sind hingegen Ester einwerthiger Alkohole, und zwar besteht das *Bienenwachs* aus Palmitinsäuremelissylester, $C_{30}H_{61}(O \cdot C_{16}H_{31}O)$, neben freier Cerotinsäure, das *chinesische Wachs* (von *Croton Sebiferum*, Talgbaum) enthält Cerotinsäurecerylester, also $C_{27}H_{56}(O \cdot C_{27}H_{53}O)$, und das *Walrath* (*Cetaceum*, in der Kopfhöhle von *Physeter macrocephalus*) Palmitinsäurecetylester, also $C_{16}H_{33}(O \cdot C_{16}H_{31}O)$.

Die *Trennung* der Säuren bewirkt man durch fractionirte Krystallisation, oder fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat, oder durch

fractionirte Destillation ihrer selbst oder ihrer Aethylester im Vacuum etc. Die Oelsäure lässt sich von Palmitin- und Stearinsäure auf Grund der Löslichkeit ihres Bleisalzes in Aether trennen.

Stearinkerzen; Seifen; Pflaster.

Ein Gemisch von Palmitinsäure mit (vorwiegend) Stearinsäure bildet die *Stearinkerzen* des Handels, die gewöhnlich ausserdem, zur Vermeidung krystallinischer Structur, etwas Paraffin oder Wachs enthalten.

Die Kerzenfabrikation beruht auf der Verseifung der festen Fette, besonders des Rindstalgs und Hammeltalgs, mit Wasser und Kalk, oder mit concentrirter Schwefelsäure. Verseifung: s. a. S. 207.

Seifen sind die Alkalisalze der drei Säuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und zwar sind die festen Seifen die Natronsalze, und enthalten vorwiegend feste Säuren, die Schmierseifen hingegen sind die Kalisalze und enthalten vorzugsweise Oelsäure. Durch Kochsalz werden die Kaliseifen in die in der überschüssigen Salzlösung unlöslichen Natronseifen übergeführt („ausgekernt“, „ausgesalzen“). Die Alkalisalze lösen sich in wenig Wasser klar auf, diejenigen der festen Fettsäuren dissociiren aber mit viel Wasser in freies Alkali und je nach den Bedingungen freie Fettsäure oder saures fettsaures Salz (analog überessigsauerm Kali). Die Wirkung der Seife beruht wesentlich auf der innigen Mischungsfähigkeit ihrer Lösungen mit den an sich unlöslichen Fetten (Emulsionirung). Die Calcium-, Baryum- und Magnesium-Salze sind in Wasser unlöslich, aber aus Alkohol zum Theil krystallisirbar. Die Bleisalze werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten und bilden die sogenannten *Pflaster* (Bleipflaster).

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

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Acrylsäure, $C_3H_4O_2$. .	7 ⁰	140 ⁰	Angelicasäure } $C_5H_8O_2$.	45 ⁰	185 ⁰
			Tiglinsäure } .	65 ⁰	198 ⁰
			Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$		
Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$ {1a	72 ⁰	182 ⁰			
	f.	172 ⁰			
	16 ⁰	160 ⁰	Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$. . .	14 ⁰	

Diese Säuren heissen auch Säuren der Oelsäurereihe. Sie sind den Säuren der gesättigten Reihe, abgesehen von zum Theil namhaften Schmelzpunktsdifferenzen, physicalisch sehr ähnlich und zeigen auch als Säuren vollkommen analoges Verhalten wie

jene, unterscheiden sich aber von ihnen charakteristisch durch ihre Additionsfähigkeit, indem sie durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff (mittelst Erhitzen mit Jodwasserstoff) oder durch Verbindung mit 1 Mol. Halogenwasserstoff oder Halogen in jene Säuren resp. Substitutionsproducte derselben übergehen. Z. B. wird aus der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, oder durch Brom Dibromstearinsäure, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, gebildet.

Ein weiterer Unterschied liegt in ihrer leichten Oxydirbarkeit.

Sie charakterisiren sich hierdurch als Derivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, aus welchen man sie entstanden denken kann durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl. Man kann sie daher auch Olefincarbonsäuren nennen.

Bei Addition von Halogenwasserstoff tritt das Halogen nicht regelmässig an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hat.

Bildungsweisen. 1) Durch Oxydation der zugehörigen ungesättigten Alkohole oder Aldehyde; so die Acrylsäure aus Allylalkohol oder Acrolein.

2) Aus ungesättigten Alkoholen, resp. deren Jodiden, durch Ueberführung in die Cyanide und Verseifung derselben, z. B. Crotonsäure aus Allyljodid (s. S. 175).

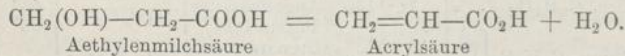
Beide Bildungsweisen sind analog solchen gesättigter Säuren.

3) Aus den Monohalogen-substitutionsproducten der gesättigten Fettsäuren durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, zuweilen durch blosses Erhitzen mit Wasser.

Diese Reaction ist analog der Bildung der Olefine aus Halogenalkyl; sie tritt ein bei denjenigen substituirten Säuren, welche das Halogen in β -Stellung zum Carboxyl enthalten (siehe S. 178 ff.).

3a) Aus ihren Chlor- etc. -substitutionsproducten durch Rückwärtssubstitution, wie Aethan aus Chloräthyl.

4) Aus Säuren der Milchsäurereihe durch Abspaltung von Wasser, z. B.:



Diese Reaction entspricht der Bildung der Olefine aus einwerthigen Alkoholen.

Constitution und Isomerien. Die Constitution der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ ist durch ihre Auffassung als Olefincarbonsäuren gegeben. Es sind also so viele isomere Säuren

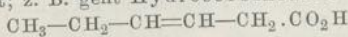
denkbar, als ungesättigte Alkohole von $n - 1$ Kohlenstoffatomen existiren (siehe Bildungsweise 2).

Der Ort der doppelten Bindung lässt sich gewöhnlich durch Oxydation ermitteln, welche beim Schmelzen der Säuren mit Alkali, und zwar an der Stelle der doppelten Bindung eintritt (vgl. S. 57) und zu 2 Mol. einbasischer fetter Säure führt, z. B.: $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{H} + 2\text{KOH} + \text{O} = 2\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$.

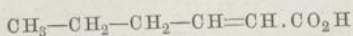
Andere Oxydationsmittel spalten meist in ähnlicher Weise, aber unter weiter gehender Oxydation.

Durch vorsichtige Oxydation hingegen werden einfach die Bestandtheile des Wasserstoffsperoxyds addirt und es entstehen Dioxyssäuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, z. B. aus Oelsäure: Dioxystearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}(\text{OH})_2\text{O}_2$.

Gewisse ungesättigte Säuren erleiden bei der Kalischmelze, ja sogar schon beim Kochen mit Natronlauge eine interessante „Umlagerung“, indem die doppelte Bindung in der Richtung gegen das Carboxyl wandert; z. B. geht Hydrosorbinsäure



grösstentheils in



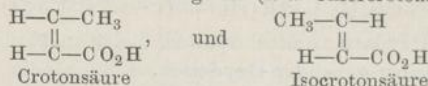
über. (Aehnliches siehe S. 64, sowie bei Hydrophthalsäuren.) Solche Vorgänge, als *Umlagerungen* bezeichnet, erklären sich durch Annahme einer Addition und Wiederabspaltung in anderer Weise von Atomgruppen oder Atomen, hier von Wasser. Vgl. *Fittig*, B. 27, 2676.

Acrylsäure (Propensäure), $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, = $\text{CH}_2\text{=CH-CO}_2\text{H}$ (*Redtenbacher*). Darstellung aus Acrolein durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Kochen von β -Chlorpropionsäure mit Alkali (vergl. Bildungsweise 3). Sie ist der Propionsäure sehr ähnlich (Sm.-P. + 7°, S.-P. 139 bis 140°) und z. B. mit Wasser mischbar. Polymerisierbar. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme zu Propionsäure reducirt, durch schmelzendes Alkali in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Crotonsäuren, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$. 1^a) **Gewöhnliche oder feste Crotonsäure** (2-Butensäure), $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{H}$. Vorkommen (neben 1^b) im rohen Holzessig. Darstellung: Aus Allyljodid mittelst des Cyanides, welches statt der zu erwartenden Formel $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CN}$ die isomere $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CN}$ besitzt, also unter „Umlagerung“ entstanden ist. Sie ist ferner leicht darstellbar durch Erhitzen von Malonsäure (s. d.) mit Paraldehyd und Eisessig. Bildet feine, wollige Nadeln oder grosse Prismen. Schmelzpunkt 72°, Siedepunkt 184°. Riecht ähnlich der Buttersäure und ist in Wasser noch ziemlich löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali (2 Mol.) Essigsäure.

1^b) **Isocrotonsäure**, „flüssige“ C., entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure. Sie ist leicht flüchtig (Sm.-P. 15°), siedet bei 172° und geht bei 180° in feste Crotonsäure über.

Der Isocrotonsäure wurde früher die Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ zugeschrieben. Indess zeigt sie chemisch fast das gleiche Verhalten wie die Crotonsäure, z. B. beim Schmelzen mit Kali, und ist mit dieser stereochemisch isomer (s. S. 24). Nach *Wislicenus* (Ann. 248, 281) ist ihre Constitution die folgende (s. a. Chlorcrotonsäure):



2) **Methacrylsäure** (Methylpropensäure), $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, kommt im Römisch-Kamillenöl vor. Sm.-P. 15°. Riecht nach faulen Pilzen. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure und Ameisensäure.

Von Pentensäuren sind vier Isomere bekannt: Penten-2-, 3- und 4-säure (B. 26, 2081), sowie β -Dimethylacrylsäure, B. 27, 1225.

Angelicasäure, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$, findet sich in der Angelicawurzel und neben der stereoisomeren **Tiglinsäure** im Römisch-Kamillenöl (vgl. A. 283, 105). Sm.-P. 45°.

Brenzterebinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, = $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, entsteht bei der Destillation der Terebinsäure (s. d.).

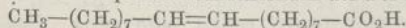
Hydrosorbinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (s. v. S.), entsteht durch Reduction der Sorbinsäure (S. 177), Fl., S.-P. 208°.

Untersuchungen über diese ungesättigten Säuren: *Fittig*, A. 188; 195; 255, 1, 275; 283, 47; B. 27, 2658; *Wislicenus*, l. c.

Undecylensäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus Ricinusöl (s. Undecylsäure).

Die **Oelsäure**, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (*Chevreul*), ist als Olein namentlich in den fetten Oelen (Olivenöl, Mandelöl, Fischthran) enthalten. Farbloses, in der Kälte zu weissen Nadeln erstarrendes Oel. Sm.-P. 14°. Nicht unzersetzt flüchtig. Geruch- und geschmacklos, indifferent gegen Lackmus, wird aber an der Luft rasch durch Oxydation gelb und sauer, und nimmt ranzigen Geruch an. Das Bleisalz ist in Aether löslich. Giebt bei der Reduction die (gesättigte) Stearinsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat die Säuren $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Salpetrige Säure verwandelt sie in die vermuthlich stereoisomere **Elaidinsäure** (Sm.-P. 51°).

Die Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel (B. 27, 173):



Erucasäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, im Rüböl (*Brassica campestris*). Sm.-P. 33°.

Verwandt ist die zur folgenden Reihe gehörige **Linolsäure**, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, welche als Glycerinester in den trocknenden Oelen (Leinöl, Hanföl, Nussöl) vorkommt, und die **Ricinusölsäure** (s. d.).

C. Propiolsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten wiederum zwei Atome Wasserstoff weniger als die der vorigen, und sind als Carbonsäuren der Acetylenkohlenwasserstoffe zu betrachten, z. B. Propiolsäure, $CH\equiv C-CO_2H$, als Acetylen-carbonsäure. Demgemäss können sie aus den Natriumderivaten der Acetylene durch Addition von Kohlensäure entstehen (analog Bildungsweise 4 der gesättigten Säuren, S. 159).

Sie sind den vorher beschriebenen ungesättigten Säuren sehr ähnlich, aber von ihnen unterschieden durch ihre Fähigkeit, zunächst zwei, im Ganzen vier einwerthige Atome Wasserstoff oder Halogen zu addiren, sowie zum Theil mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung explosive Verbindungen zu geben (s. S. 62 u. 97).

Propiolsäure (Propionsäure), Propargylsäure, $C_3H_2O_2$, $=CH\equiv C-CO_2H$, entspricht dem Propargylalkohol und entsteht aus Acetylendicarbonsäure (s. d.) beim Erwärmen des sauren Kalisalzes in wässriger Lösung (B. 18, 677). Sie ist der Propionsäure physicalisch sehr ähnlich, bildet unter 6° seiden-glänzende Krystalle und siedet bei 144° . In Wasser und Alkohol leicht löslich. Bräunt sich an der Luft. Giebt eine charakteristische explosive Silberverbindung.

Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$. Aus β -Chlorcrotonsäure durch Kalilauge. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 76° .

Sorbinsäure, $CH_3 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CO_2H$. In unreifen Vogelbeeren. Zerfliessliche Tafeln.

Undecolsäure, $C_{11}H_{18}O_2$, Palmitolsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2$, entstehen aus den entsprechenden ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Anhang. Eine Diacetylenmonocarbonsäure (Pentadiinsäure), $CH\equiv C-C\equiv C-CO_2H$, scheint zu existiren (B. 18, 681).

D. Halogensubstitutionsproducte der einbasischen Säuren.

Die gesättigten einbasischen Säuren liefern bei der Einwirkung von Chlor oder Brom Substitutionsproducte, z. B.:

Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$ Essigsäure	17°	118°	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Propionsäure . . .	fl.	140°
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}_2\text{H}$ Monochloressigsäure .	62°	186°	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CO}_2\text{H}$ α -Chlorpropionsäure	fl.	186°
$\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Dichloressigsäure . .	fl.	191°	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ β -Chlorpropionsäure	40°	
$\text{CCl}_3-\text{CO}_2\text{H}$ Trichloressigsäure . .	52°	195°	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2-\text{CO}_2\text{H}$ Dibrompropionsäuren etc.		

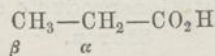
Auch von den wasserstoffärmeren Säuren leiten sich solche Substitutionsproducte ab (S. 179).

Diese Verbindungen sind *nach wie vor einbasische Säuren*, welche oft mit ihrer Muttersubstanz noch grosse Aehnlichkeit haben und dieselbe an Acidität übertreffen. Da ihre Säurenatur unverändert geblieben ist, enthalten sie noch die Carboxylgruppe; das Halogen ist daher an die Stelle von Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffradicale getreten. Man kann sie auch auffassen als Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe, in welchen ein H-atom gegen Carboxyl ersetzt ist:

$\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$, Chlormethyl; $\text{CH}_2 \text{Cl}(\text{CO}_2\text{H})$, Chloressigsäure.

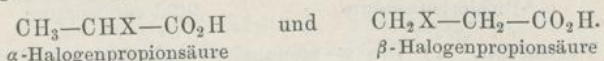
Dieser Auffassung entsprechen auch die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser substituirten Säuren. Während sie als Säuren ein den nicht substituirten Säuren ganz analoges Verhalten zeigen, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride und Amide bilden können, zeigen sie dieselbe leichte Beweglichkeit, und Austauschbarkeit ihrer Halogenatome wie die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 68).

Isomerien und Constitution. Während jedesmal nur eine Mono-, Di- und Trihalogenessigsäure existirt, sind je zwei isomere Monohalogenpropionsäuren (siehe Tabelle) bekannt. Es erklärt sich dies leicht daraus, dass in der Propionsäure:

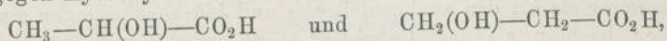


die zwei α - und die drei β -Wasserstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, indem jene an einem dem Carboxyl benachbarten

(α)-, diese an dem entfernteren (β)-Kohlenstoffatom sich befinden. Theoretisch sind daher in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen die folgenden zwei Isomeren denkbar:



Diese beiden Säuren gehen durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in zwei isomere Milchsäuren (s. d.) über:



und zwar die α -Säure in die gewöhnliche, die β -Säure in die sogenannte Aethylenmilchsäure.

Nun ergibt sich die *Constitution* dieser beiden Milchsäuren aus ihren Bildungsweisen (S. 222 ff.). Hierdurch ist auch der Ort des Halogens in den substituirten Propionsäuren bestimmt.

Allgemein bezeichnet man diejenigen substituirten Säuren, welche das Halogen an das dem Carboxyl benachbarte α -Kohlenstoffatom gebunden enthalten, als α -Säuren, die anderen als β -, γ - etc. Säuren, indem man die von dem Carboxyl aus auf einander folgenden Kohlenstoffatome der Reihe nach als α , β , γ etc. bezeichnet.

Man unterscheidet daher z. B. α -, β -, γ -Chlorbuttersäure; ferner $\alpha\alpha$ -, $\alpha\beta$ -, $\beta\beta$ -Dibrompropionsäure etc.; als Derivate der Crotonsäure die α -Chlorcrotonsäuren, $\text{CH}_3\text{—CH=CCl—CO}_2\text{H}$, und die β -Chlorcrotonsäuren, $\text{CH}_3\text{—CCl=CH—CO}_2\text{H}$, u. s. f.

Die Chlor- und Bromcrotonsäuren sind in je zwei stereoisomeren Formen bekannt (A. 248, 281), welche sich von der Croton- und Isocrotonsäure ableiten.

Eine *gechlorte Ameisensäure*, $\text{Cl—CO}_2\text{H}$, ist nicht existenzfähig; Derivate: siehe Chlorkohlensäure.

Bildung. a) Der gesättigten substituirten Säuren:

1) Durch directe Substitution mittelst Chlor oder Brom, zweckmässig unter Zusatz von Phosphor (oder Schwefel).

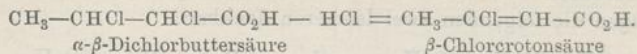
Hierbei tritt das Halogen in die α -Stellung zum Carboxyl.

Die Trimethylessigsäure, $(\text{CH}_3)_3\text{C—CO}_2\text{H}$, welche kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält, wird daher durch Brom nicht substituirte (B. 23, 1594).

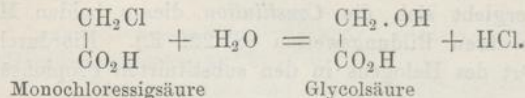
2) Aus Oxysäuren (Glycolsäurereihe) durch Phosphorpentachlorid, Bromwasserstoff etc.

3) Durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff an die ungesättigten Säuren.

b) Der ungesättigten substituirten Säuren: z. B. durch Halogenwasserstoffabspaltung aus di- oder polysubstituirten Säuren:

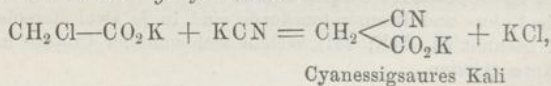


Verhalten. 1) Die α -monohalogen-substituirten Säuren tauschen das Halogen leicht gegen Hydroxyl aus (s. S. 215). Dieser Austausch tritt bei den monochlor-substituirten Säuren schwerer als bei den analogen Brom- und Jod-Verbindungen ein, aber leichter als bei Chloralkyl, und wird durch feuchtes Silberoxyd, oft aber schon durch Kochen mit Wasser bewirkt (A. 200, 75):



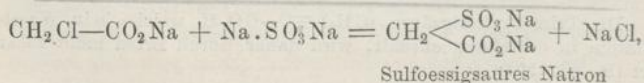
β -Halogensäuren hingegen verlieren beim Kochen mit Wasser Halogenwasserstoff und bilden ausser β -Oxysäuren (s. d.) ungesättigte Säuren und, was charakteristisch, neben Kohlensäure auch Olefine C_{n-1} . γ -Halogensäuren zerfallen unter diesen Bedingungen (auch schon mit kalter Sodalösung) in Chlorwasserstoff etc. und ein Lacton, d. i. ein Anhydrid einer γ -Oxysäure (siehe diese). *Fittig*, B. 27, 2658.

2) Beim Erhitzen der Monohalogenproducte mit Cyankalium entstehen *Cyanfettsäuren*:



d. h. Verbindungen, welche einerseits einwertige Säuren, andererseits Cyanide, also Nitrile von Säuren sind und folglich durch Verseifung zweibasische Säuren (s. d.), im vorliegenden Falle Malonsäure, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, liefern.

3) Mit Natriumsulfit bilden sie *Sulfosäuren*, z. B.:



Verbindungen, welche, abgesehen von ihrem durch das Carboxyl bedingten Säurecharakter echte Sulfosäuren (wie Aethylsulfosäure) und somit im Ganzen zweibasische Säuren sind. Ihre

Sulfogruppe ist indess durch Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl austauschbar.

4) Mit Silbernitrit entstehen unter geeigneten Bedingungen *Nitroderivate* der Fettsäuren, daraus bei der Reduction Aminosäuren (S. 220).

4^a) Auch *Isonitrosoderivate* der Fettsäuren, z. B. α -Isonitrosopropionsäure, $\text{CH}_3\text{—C(N.OH)—CO}_2\text{H}$, sind bekannt; sie entstehen aus Ketonsäuren (siehe diese), z. B. Brenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{—CO—CO}_2\text{H}$, durch Hydroxylamin, und liefern bei der Reduction Aminosäuren.

Die sub 2) bis 4) erwähnten Substanzen sind als *Derivate* der Alkoholsäuren (s. diese) zu betrachten, wie auch die Nitroalkyle, Alkyleyanide, Alkylsulfosäuren Alkoholderivate sind.

Die *gechlorten Essigsäuren* bilden sich durch directe Substitution der Essigsäure oder besser des Acetylchlorids (wobei zunächst gechlorte Acetylchloride entstehen). Man trennt sie durch Destillation.

Die *Monochloroessigsäure* (Chloräthansäure) erhält man durch Chloreinleiten in (heissen) Eisessig bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Schwefel oder Phosphor. Rhombische Prismen oder Tafeln, Sm.-P. 62°. Aetzt die Epidermis.

Die *Dichloroessigsäure* stellt man bequemer dar durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium (B. 10, 2120); die

Trichloroessigsäure durch Oxydation des Chloralhydrats mit Salpetersäure. Erstere zersetzt sich mit kochendem Alkali zu Oxalsäure und Essigsäure, letztere zu Chloroform und Kohlensäure.

Rückwärtssubstitution verwandelt die Trichloroessigsäure (auch die Mono- und Dichloroessigsäure) wieder in Essigsäure (*Melsens* 1842).

α -*Chlorpropionsäure*, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CO}_2\text{H}$. Aus Milchsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Zersetzung des entstandenen Lactylechlorids, $\text{CH}_3\text{—CHCl—COCl}$, mit Wasser. Flüssig.

β -*Chlorpropionsäure*. Aus β -Chlorpropionaldehyd (aus Acrolein und Chlorwasserstoff) durch Salpetersäure. Sm.-P. 41°.

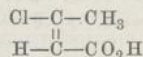
β -*Jodpropionsäure*, $\text{CH}_2\text{J—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$, stellt man dar aus Glycerinsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH(OH)—CO}_2\text{H}$ (s. diese), durch Jodphosphor (Austausch von 2 OH gegen 2 J und von J gegen H); auch aus Acrylsäure und Jodwasserstoff. Farblose, sechsseitige Tafeln von eigenthümlichem Geruch, Schmelzpunkt 82°.

Sulfoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{—CO}_2\text{H}$ (+ $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), zerfliessliche Säulen, bildet gut krystallisirende Salze.

Cyanessigsäure, $\text{CH}_2(\text{CN})\text{—CO}_2\text{H}$, krystallinisch, Sm.-P. 70°; in Wasser leicht löslich; liefert beim Verseifen Malonsäure (s. v. S.).

Die zwei *Cyanpropionsäuren* gehen durch Verseifung in die beiden Bernsteinsäuren über.

Chlor- und Bromcrotonsäuren. Bildung und Isomerien: siehe S. 179 ff. Die β -Chlorcrotonsäure (3-Chlor-2-Butensäure), Sm.-P. 94⁰, entsteht durch Addition von Chlorwasserstoff zu Tetrolsäure und muss nach *Wislicenus*, da durch Addition an die dreifache Kohlenstoffbindung nur ein Gebilde mit doppelter Bindung entstehen kann, welches die addirten Atome in plansymmetrischer Stellung enthält, die Configuration:



besitzen (wobei die β -Stellung des Chlors leicht beweisbar ist). Da durch Ersetzung des Chlors gegen Wasserstoff feste Crotonsäure entsteht, so folgt daraus die S. 176 gegebene Configuration der letzteren. Die stereoisomere β -Chlorisocrotonsäure entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester und Behandeln des Products mit Wasser. Sm.-P. 59⁰.

VII. Säurederivate.

Uebersicht

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Alkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OH}$	Essigsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$	Natriumäthylat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{ONa}$	Natriumacetat
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$	} Aethyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$	Essigsäureäthylester
oder $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{O}$		$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{O}$	Essigsäureanhydrid
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	Aethylchlorid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Cl}$	Acetylchlorid
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$	Mercaptan	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SH}$	Thioessigsäure
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	Aethylamin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}_2$	Acetamid

Diese Derivate entstehen nach theilweise vollkommen analogen Bildungsweisen wie die entsprechenden Alkoholabkömmlinge, sind aber von ihnen charakteristisch verschieden durch ihre geringere Beständigkeit gegen verseifende Mittel (s. u.).

Eine weitere Anzahl von Derivaten sind den Säuren eigenthümlich:

$\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{NHR}$	Amid-}chloride	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)$	Amidine
$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{NR}$	Imid-}chloride	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{Cl}$	Chloridoxime
$\text{CH}_3-\text{CS}-\text{NH}_2$	Thiamide	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$	Hydroxamsäuren
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})\text{OH}$	Imidohydrate	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$	Amidoxime
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH})\text{SR}$	Imidothioverb.		

(R bedeutet ein Alkoholradical oder z. B. die analoge Gruppe C_6H_5 , Phenyl [s. arom. Vbdgn.]

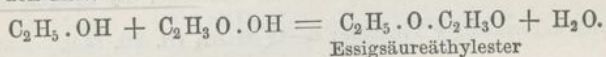
Auch sie sind alle durch leichte Verseifbarkeit charakterisirt.

A. Ester der Fettsäuren.

Durch Ersetzung des typischen Wasserstoffs gegen ein Alkoholradical leiten sich von den Fettsäuren Ester ab, die in ihren Eigenschaften den Estern der Mineralsäuren vollkommen analog sind und auch nach analogen Methoden entstehen.

Da sie den Salzen der Säuren entsprechen, so werden sie oft analog bezeichnet, z. B. Essigsäureäthylester = „Aethylacetat“.

Bildungsweisen. 1) Durch *directe* Einwirkung der Säure auf den Alkohol:

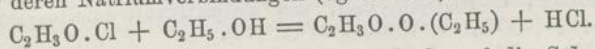


Nur wenige Säuren setzen sich mit Alkohol ohne weiteres im Sinne dieser Gleichung in beträchtlichem Maasse um, analog dem für die Mineralsäuren Seite 108 Dargelegten.

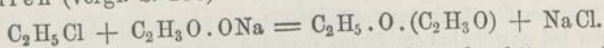
Zur Darstellung der Ester hat man daher eine Rückwärtsverseifung schon gebildeten Esters zu vermeiden (s. S. 108). Man leitet z. B. Salzsäuregas in das erwärmte Gemisch von Alkohol und Säure ein, oder behandelt dasselbe mit wenig Salzsäuregas (1 bis 3 Proc., vgl. B. 28, 3252, 3201) oder Schwefelsäure. Desgleichen erhält man Ester direct aus den Säurenitrilen durch Einleiten von Salzsäure in deren erwärmte alkoholische Lösung.

Die Grenze der Esterbildung entspricht dem *Guldberg-Waage'schen* Gesetz der Massenwirkung (*Berthelot, Menshutkin*).

2) Durch Einwirkung der *Säurechloride* auf die *Alkohole* oder deren Natriumverbindungen (vgl. S. 108):



3) Durch Einwirkung der *Halogenalkyle* auf die *Salze* der Säuren (vergl. S. 108):



Desgleichen erhält man Ester durch Erhitzen der fettsauren Salze mit alkylschwefelsauren Salzen.

Eigenschaften. Die Ester der einbasischen Fettsäuren sind meist unzersetzt flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, welche nur bei geringer Kohlenstoffatomzahl in Wasser löslich sind

(Essigäther 1 : 14). Durch Erhitzen, meist Ueberhitzen, mit Wasser wie durch *Kochen mit Alkalien* oder *Säuren* werden die Ester wieder in ihre Componenten *verseift* (auch durch AlCl_3).

Häufig genügt zur Verseifung Vermischen des Esters mit alkoholischem Alkali oder längeres Stehen desselben mit Wasser.

Die Säureester sind sehr reactionsfähige Körper, indem sie leicht die Gruppe (OR) gegen eine andere Gruppe austauschen; so geben sie beispielsweise mit Ammoniak die Säureamide (S. 189). Phosphorpentachlorid spaltet in die Chloride des Alkohols und der Säure, indem der Hydroxylsauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgetauscht wird.

Viele Ester werden wegen ihres angenehmen Aromas als Fruchtäther, Fruchtessenzen, fabrikmässig dargestellt.

Natriummethylat vermag sich an Säureester zu addiren unter

Bildung unbeständiger Producte: $\text{R}-\text{C} \begin{cases} \text{ONa} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OR} \end{cases}$ (B. 20, 646).

Gewisse Säureester zeigen mit einander doppelten Austausch, derart, dass sie die Alkoholradicale auswechseln (B. 23, R. 468; 26, 1493).

Ameisensäureäthylester, $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Siedepunkt 55° . Dient zur Fabrikation von künstlichem Rum oder Arrak.

Essigsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Essigäther, Siedepunkt 75° , wird als Medicament innerlich verwendet.

Essigsäureamylester, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{OC}_3\text{H}_{11}$, Siedepunkt 148° . Seine alkoholische Lösung bildet den Birnenäther.

Buttersäureäthylester bildet den Ananasäther.

Isovaleriansäureisoamylester, Siedepunkt 196° , findet als Aepfelöl, Aepfeläther, Verwendung.

Palmitinsäurecetyylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$, **Cerotinsäureceryylester**, $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2(\text{C}_{27}\text{H}_{55})$, und **Palmitinsäuremelissylester**, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2 \cdot (\text{C}_{30}\text{H}_{61})$: s. Wachsarten (S. 172).

Monochloressigsäureäthylester, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, Siedepunkt 145° .

Werden die Ester der hochmolecularen Säuren nicht im Vacuum, sondern bei gewöhnlichem Druck destillirt, so zerfallen sie in Olefine (s. S. 57) und Fettsäuren.

Isomerien. *Alle Ester* der verschiedenen einwerthigen gesättigten Alkohole und Säuren, falls nur ihre Kohlenstoffatome eine gleiche Summe ergeben, sind *isomer*. Z. B. ist Buttersäure-

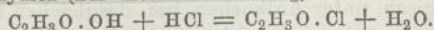
methylester isomer sowohl mit Propionsäureäthylester, als auch mit Essigsäurepropyl- und Ameisensäurebutylester. Ausserdem sind *alle Ester isomer* mit den *einbasischen Säuren*, welche gleich viele Kohlenstoffatome enthalten; z. B. die obigen Ester isomer mit der Valeriansäure (Metamerie, s. S. 102).

Weitere Isomerien kommen hinzu, wenn das eine Mal der Alkohol, das andere Mal die Säure ungesättigt ist; z. B. sind isomer Allylpropionat und Propylacrylat.

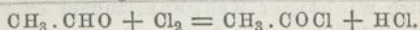
B. Chloride der Säureradicale.

Unter den Halogenverbindungen der Säureradicale sind diejenigen des Chlors, „Säurechloride“ oder „-chloranhydride“, die wichtigsten.

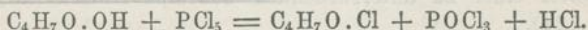
Bildung. 1) Aus der Säure und Chlorwasserstoff mittelst Phosphorsäureanhydrid (nur theoretisch wichtig):



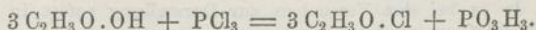
2) Durch Einwirkung von Chlor auf die Aldehyde (desgl.):



3) Durch Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Säuren oder ihre Salze:



Man trennt das Säurechlorid vom gebildeten Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation. Bei der Essigsäure verwendet man zweckmässig Phosphortrichlorid, welches man mit der freien Säure auf dem Wasserbade erwärmt:

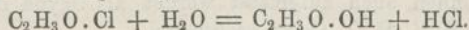


Man kann auch Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren einwirken lassen; bei Ueberschuss der letzteren entstehen Säureanhydride (S. 187).

4) Einige Säurebromide entstehen aus Bromderivaten der Olefine durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; z. B. $\text{CBr}_2 = \text{CH}_2$ liefert Bromacetylbromid, $\text{CH}_2\text{Br} - \text{COBr}$.

5) Aus COCl_2 (Phosgen) und Zinkalkyl (s. S. 159).

Eigenschaften. Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillirbar sind und sich mit Wasser, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, rückwärts zersetzen in die zugehörige Säure und Salzsäure:



Mit Alkohol und Alkoholaten setzen sie sich um zu Estern (s. S. 183), mit den Salzen der Säuren zu Anhydriden, mit Ammoniak zu Amidn. Durch Natriumamalgam werden sie zu Aldehyden und Alkoholen reducirt. Mit Zinkalkyl geben sie je nach den Versuchsbedingungen Ketone oder tertiäre Alkohole.

Durch Behandeln mit Cyansilber entstehen die *Cyanide der Säureradicale* (z. B. aus Acetylchlorid das **Acetylcyanid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$), welche für die Synthese von Ketonensäuren (s. d.) wichtig sind, indem sie durch concentrirte Salzsäure wie die Cyanide der Alkoholradicale unter Umwandlung von $-\text{CN}$ in $-\text{CO} \cdot \text{OH}$ verseift werden. (Verdünte Salzsäure hingegen spaltet wieder in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff.)

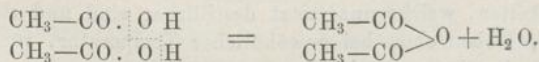
Acetylchlorid (Aethanoylchlorid), $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$. Leicht bewegliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 55° und dem specif. Gew. 1,13 bei 0° . Setzt sich mit Wasser energisch, unter Aufkochen, um, desgleichen unter explosionsartigen Erscheinungen mit starkem Ammoniak. Ist ein ausserordentlich wichtiges Reagens, indem es zur Ueberführung von Alkoholen und primären und secundären Aminen in ihre Essigsäurederivate dient und so häufig über den chemischen Charakter einer zu untersuchenden Substanz Aufschluss giebt (s. S. 124).

Die dem Acetylchlorid homologen Verbindungen **Propionylchlorid**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$, **Butyrylchlorid**, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COCl}$, **Isovalerylchlorid**, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{COCl}$, **Palmitylchlorid**, $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COCl}$, u. a. existiren, desgleichen z. B. **Acetylbromid** (Siedepunkt 81°) und **Acetyljodid**. Hingegen ist das Chlorid der Ameisensäure ($\text{H} \cdot \text{COCl}$) unbekannt, da es bei den Versuchen zur Darstellung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt.

Chloride substituirtter Säuren sind **Monochloracetylchlorid**, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COCl}$ (S.-P. 106^o), und **Lactylchlorid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COCl}$.

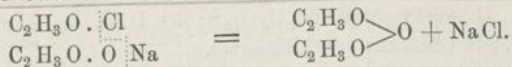
C. Säureanhydride.

Den einbasischen fetten Säuren entsprechen Anhydride, welche sich aus zwei Molecülen durch Abspaltung eines Molecüls Wasser ableiten, z. B.:



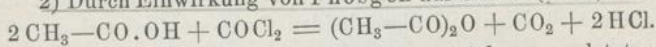
Sie können auch aufgefasst werden als Oxyde der Säureradicale, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{Acetyloxyd}$.

Darstellung. 1) Sie entstehen aus den Säuren meist nicht durch directe Wasserentziehung, wohl aber z. B. durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkalisalze der Säuren:

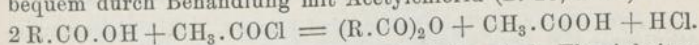


1^a) Durch directe Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren, wobei zunächst Säurechloride entstehen (s. S. 185).

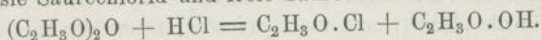
2) Durch Einwirkung von Phosgen auf Säuren (B. 17, 1286):



2^a) Die Anhydride höherer Säuren entstehen aus letzteren bequem durch Behandlung mit Acetylchlorid (B. 10, 1881):



Eigenschaften. Die Säureanhydride sind Flüssigkeiten oder, falls hochmolecular, feste Körper von neutraler Reaction, die sich in Alkohol und Aether lösen. In Wasser sind sie unlöslich und zersetzen sich damit allmählich zu Säurehydraten. Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen die Säureester, bei Einwirkung von Ammoniak die Amide. Mit Chlorwasserstoffgas geben sie Säurechlorid und freie Säure:



Essigsäureanhydrid (Aethansäureanhydrid), $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$, ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,073 bei 20°. S.-P. 137°. Es ist wie Acetylchlorid ein sehr wichtiges Reagens, indem es Alkohole sowie primäre und secundäre Ammoniakderivate in Acetylverbindungen überführt.

Gemischte Anhydride, welche zwei verschiedene Säureradicale enthalten (Gerhardt, Williamson), z. B. $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_5\text{H}_9\text{O} \end{array} \text{O}$, scheinen nach neueren Untersuchungen (B. 28, R. 1009) nicht zu existiren.

Hingegen kennt man Hyperoxyde der Säureradicale, z. B. **Acetylhyperoxyd**, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_2$, eine dicke, in Wasser unlösliche, stark oxydierend wirkende, beim Erwärmen explodirende Flüssigkeit, welche aus Essigsäureanhydrid durch Baryumsuperoxyd entsteht.

D. Thiosäuren und Thioanhydride.

Wie bei den Alkoholen und ihren Aethern ist auch bei den Säuren und ihren Anhydriden Sauerstoff ersetzbar gegen Schwefel.

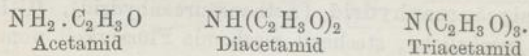
Es sind so theoretisch möglich: 1) Thiosäuren (Thiolsäuren), z. B. Thiocetsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$, und Isomere derselben (Thionsäuren), z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{OH}$ (seither unbekannt); 2) Thioanhydride, z. B. Acetylsulfid, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}$; 3) Dithiosäuren, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$ (Aethanthionthiolsäure).

Die Thiocetsäure (Aethanthiolsäure), *Thioessigsäure*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SH}$, ist eine farblose, unter 100° siedende Flüssigkeit, welche nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riecht und mit Wasser sich leicht in diese beiden Componenten zerlegt. Sie entsteht aus Essigsäure durch Phosphorpentasulfid. Die anderen Thioverbindungen sind leicht in analoger Weise verseifbar.

Auch Ester der Thiocetsäure sind bekannt, z. B. Thiocetsäureäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, welcher aus Acetylchlorid und Natriummercaptid entsteht; es sind unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die leicht wieder zu Säure und Mercaptan verseift werden.

E. Säureamide.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs im Ammoniak gegen Säureradicale, d. i. Ersetzung des Säurehydroxyls gegen Amid etc., entstehen die *Amide*, und zwar *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* Amide, je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome:

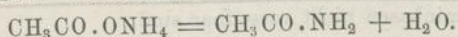


Die wichtigsten unter diesen, die primären Amide, sind meist feste, krystallinische Körper, die in Wasser anfänglich löslich, bei höherem Kohlenstoffatomgehalte unlöslich, aber in Alkohol und Aether löslich sind. Sie destilliren unzersetzt, nöthigenfalls im Vacuum. *Von den Aminen sind sie charakteristisch unterschieden durch ihre leichte Verseifbarkeit.* Sie zerfallen beim Ueberhitzen mit Wasser, wie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in ihre Componenten: Säure und Ammoniak.

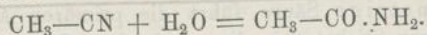
Alkylierte Säureamide sind Verbindungen, welche sich vom Ammoniak durch gleichzeitigen Eintritt von Alkohol- und Säureradicalen ableiten, z. B. Aethylacetamid = $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, Dimethylacetamid, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$.

Solche Verbindungen sind als Säureabkömmlinge der Amine aufzufassen; z. B. ist das Aethylacetamid gleich Acetyläthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$.

Bildungsweisen. 1) Aus Ammoniaksalzen der Fettsäuren durch trockene Destillation oder besser durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen auf 230° (*Hofmann*, B. 15, 977), z. B.:

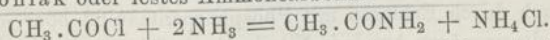


2) Aus den Cyaniden der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholradicale durch Addition von Wasser:

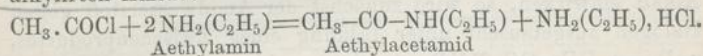


Diese Wasseraufnahme wird häufig durch Lösen des Nitrils in concentrirter Schwefelsäure, oder Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, oder Schütteln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte erreicht; auch durch Wasserstoffsperoxyd.

3) Durch Einwirkung der Säurechloride auf (wässriges) Ammoniak oder festes Ammoncarbonat:

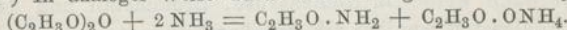


Bei Anwendung von Aminen statt Ammoniak entstehen die alkylirten Amide:

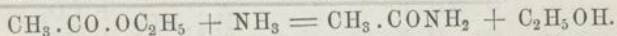


Das Amin wird hierbei der Reaction durch Salzbildung zur Hälfte entzogen, was durch Zusatz trockener Soda vermieden wird.

3a) In analoger Weise durch Verwendung der Säureanhydride:



4) Durch Erhitzen der Säureester mit Ammoniak, zuweilen schon beim Schütteln in der Kälte:

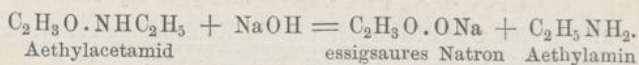


5) Die secundären und tertiären Amide entstehen durch Erhitzen der Säuren resp. Säureanhydride mit ihren Nitrilen.

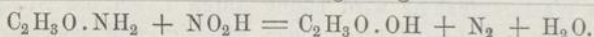
Verhalten. 1) Die Säureamide sind, obschon Derivate des Ammoniaks, kaum basisch; der stark positive Charakter der Ammoniakwasserstoffatome ist also durch den Eintritt des negativen Säureradicals aufgehoben. Immerhin vermögen die primären Amide noch mit einigen Säuren unbeständige additionelle Verbindungen zu bilden, z. B. „salzsaures Acetamid“, welche indessen meist schon durch Wasser zerlegt werden. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe gegen einzelne Metalle, zumal Quecksilber, auch Natrium (vgl. B. 23, 3037, 28, 2353) ersetzt werden. In den entstehenden Verbindungen, z. B. $(\text{CH}_3.\text{CONH})_2\text{Hg}$, Quecksilberacetamid, spielen sie daher die Rolle von schwachen Säuren.

2) Die Amide sind (meist *leicht*) *verseifbar* (s. S. 188).

Enthalten dieselben gleichzeitig Alkoholradicale, so wird bei der Verseifung nur das Säureradical abgespalten, dem entsprechend, dass die Aminbasen nicht verseifbar sind:



3) Salpetrige Säure führt die primären Amide unter Freiwerden von Stickstoff in die zugehörigen Säuren über:

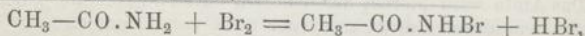


Diese Reaction ist ganz allgemein und entspricht der Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amine.

4) Beim Erhitzen der primären Amide mit Phosphorsäureanhydrid entstehen die Cyanide der Alkoholradicale (s. S. 117).

Auch durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder -chlorid werden die primären Amide in Nitrile übergeführt (s. S. 192 u. 193).

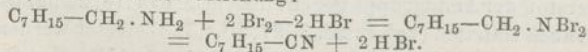
5) Lässt man auf primäre Amide Brom bei Gegenwart von Alkali einwirken, so wird zunächst der Amidwasserstoff gegen Halogen ausgetauscht unter Bildung eines Zwischenproductes, z. B. von $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHBr}$, Acetbromamid:



welches dann weiter in Kohlensäure, Brommetall und das ein Atom Kohlenstoff weniger als das Ausgangsmaterial enthaltende primäre Amin zerfällt:



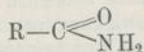
Ist bei der Reaction weniger Brom zugegen, so entstehen zunächst eigenthümliche Harnstoffderivate, z. B. Methylacetylharnstoff, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, die aber durch weiteres Alkali in für die Harnstoffe normaler Weise auch unter Bildung der obigen *Amine* (hier $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$) gespalten werden. Es sind so die Amine von C_1 bis C_5 sehr gut darstellbar. Bei höhermolecularen Verbindungen tritt indess diese Bildung von Amin in den Hintergrund, indem statt derselben durch weitere Bromeinwirkung (s. u.) ein *Nitril* entsteht. Solche Nitrile C_n kann man, falls $n > 5$, auch aus den Aminen direct durch Brom und Alkali erhalten, z. B. nach der Gleichung:



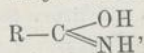
Hierin liegt eine Umkehrung der *Mendius'schen* Reaction (S. 123, sub 4; vergl. *Hofmann*, B. 15, 407, 752; 17, 1407, 1920; 18, 2737).

Da diese Nitrile durch Verseifung in diejenigen Säuren übergehen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als die verwendeten Säureamide, so ist durch obige Reaction ein successiver Abbau der höheren Säuren ermöglicht (S. 161 u. 154). Derselbe ist bei den normalen Säuren C_{14} bis C_1 ausgeführt worden und ein weiterer Beweis für deren normale Constitution.

Constitution. Die Eigenschaften und Bildungsweisen der Amide weisen ihnen die Constitutionsformel

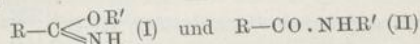


zu. Ausser dieser Formel ist jedoch noch die folgende denkbar:



zu deren Gunsten in neuerer Zeit einzelne Gründe geltend gemacht werden (B. 23, 103; 25, 1435). Letztere Formel kann durch Wanderung des einen Wasserstoffatoms leicht in erstere übergehen; die meisten Reactionen lassen sich daher nach beiden Formeln fast gleich gut erklären.

Anders liegen die Verhältnisse bei den alkylirten Amiden. Die Verbindungen



sind structurisomer. Ein Uebergang derselben in einander könnte nur durch Ablösung des Alkyls R' vom Sauerstoff oder vom Stickstoff vor sich gehen, welche Ablösung indess erfahrungsgemäss nicht erfolgt. Die Verbindungen (I) sind daher wesentlich verschieden von jenen des Typus (II). Die ersteren werden als „Imidoäther“ auf S. 192 besprochen. Weiteres s. bei Acetessigester, „Tautomerie“.

Der „o. N.“ (S. 27) der Säureamide wird durch Anhängen von „amid“ an den Namen des Kohlenwasserstoffes gebildet.

Formamid (Methanamid), $HCO.NH_2$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die gegen 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei raschem Erhitzen in Kohlenoxyd und Ammoniak zerfällt. Liefert mit Phosphorpentoxyd Blausäure.

Vereinigt sich mit Chloral molecular zum sog. „Chloralamid“, welches zu Desinfectionszwecken sowie als Hypnoticum verwendet wird.

Acetamid (Aethanamid), $C_2H_5O.NH_2$, bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Sm.-P. 82° , S.-P. 222° .

Acetbromamid, $C_2H_5O.NHBr$. Weisse, rechtwinklige Tafeln.

Diacetamid, $(C_2H_5O)_2NH$, entsteht durch Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid. Weisse Masse. Sm.-P. 78° , S.-P. 223° .

Triacetamid, $(C_2H_3O)_3N$, siehe B. 23, 2394.

Die hohen Siedepunkte der Amide sind bemerkenswerth; sie stehen in auffallendem Gegensatz zu den niedrigen Siedepunkten der gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Amine.

Den Säureamiden analog leiten sich von den Säuren durch Austausch des Hydroxyls gegen den Hydrazinrest, $-NH.NH_2$, die Säurehydrazide (s. bei Phenylhydrazin und B. 29, 779), mittelst des Radicals der Stickwasserstoffsäure, N_3 , die Säureazide (s. Benzazid), ab (*Curtius*). Die Hydrazide entstehen z. B. aus den Säureestern (oder -Chloriden) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat, $N_2H_4.H_2O$; sie haben amid- und zugleich hydrazinartige Eigenschaften, und gehen durch salpetrige Säure in die Azide über.

Imidoäther. Die den alkylirten Säureamiden isomeren Imidoäther, $R-C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ (*Klein und Pinner*), leiten sich ab von den Imidohydraten der Säuren, z. B. von $CH_3-C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (Acetimidohydrat), hypothetischen, in freier Form nicht bekannten Isomeren der einfachen Amide (S. 191). Die Imidoäther entstehen durch Vereinigung eines Nitriles mit einem Alkohol unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure, vereinzelt auch durch Alkylierung von Säureamiden, und sind zum Theil unzersetzt siedende Flüssigkeiten, zum Theil aber nur in Form von Salzen bekannt.

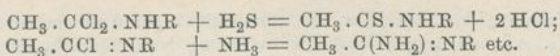
Theoretisch sind ferner *Diamidoäther*, $R-C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, und *Amidoäther*, $R-C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ (\text{OR})_2 \end{smallmatrix}$, denkbar und vereinzelt bekannt (B. 28, 60).

F. Amidchloride und Imidchloride.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf primäre Amide entstehen durch Austausch von Sauerstoff gegen Chlor zunächst die sogenannten *Amidchloride*, z. B. $CH_3.CCl_2.NH_2$, Acetamidchlorid: äusserst leicht zersetzliche Verbindungen, welche mit Wasser wieder rückwärts zerfallen in Amid und Salzsäure, und sehr leicht Salzsäure verlieren unter Bildung von *Imidchloriden*, z. B. $CH_3.CCl:NH$, Acetimidchlorid. Auch diese Imidchloride sind in der Regel sehr leicht zersetzbar und regeneriren mit Wasser wieder die Säureamide und Salzsäure. Durch Erhitzen zerfallen sie in Nitril und Salzsäure.

Auch die alkylirten Amide (S. 188) bilden die Amidchloride: z. B. $CH_3.CO.NH.C_2H_5$ giebt $CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5$, Aethylacetamidchlorid; $CH_3.CO.NR_2$ giebt $CH_3.CCl_2.NR_2$; wenn in diesen noch Amidwasserstoff enthalten ist, gehen sie leicht in Imidchloride, z. B. $CH_3.CCl:N.C_2H_5$, Aethylacetimidchlorid, über.

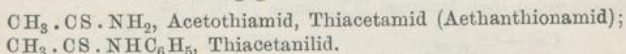
Das Chlor in diesen Verbindungen ist sehr reaktionsfähig; es kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wie von Ammoniak oder Aminen ausgetauscht werden gegen Schwefel oder einen Ammoniak-(Amin)-rest unter Bildung von *Thiamiden* und *Amidinen*, z. B.:



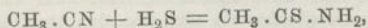
Die meisten der bekannten Amid- und Imidchloride (*O. Wallach* 1875) enthalten aromatische Radicale R, z. B. = C_6H_5 , Phenyl. Das Gleiche gilt auch von den folgenden Körperclassen.

G. Thiamide und Imidothioäther.

Thiamide sind Verbindungen, welche sich von den Amidinen durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel ableiten, z. B.:



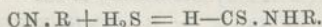
Es sind meist schön krystallisirende Verbindungen. Sie entstehen durch Addition von Schwefelwasserstoff zu den Nitrilen:



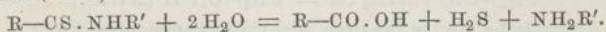
desgleichen durch Behandeln der Säureamide mit Phosphorpentasulfid, welches den Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt, ferner aus den Amid- etc. -chloriden (s. o.) durch Schwefelwasserstoff, sodann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf die Amidine (s. S. 195).

Es giebt wieder sowohl einfache wie alkylirte Thiamide.

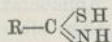
Die alkylirten Thiamide der Ameisensäure entstehen auch durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Isonitrile:



Beim Erhitzen zerfallen die Thiamide $\text{R} - \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ unter Bildung von Nitril und Schwefelwasserstoff. Durch Alkalien etc. werden alle Thiamide leicht verseift unter Bildung der zugehörigen Säure, Ammoniak (Amin) und Schwefelwasserstoff:

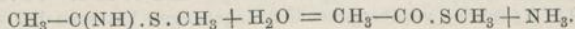


Sie haben einen etwas mehr säureähnlichen Charakter als die Amide, so dass sie vielfach in Alkali löslich sind und Metallderivate liefern. Aehnlich wie bei den Amidinen (S. 191) wird daher auch eine Constitution

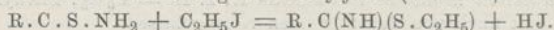


in Betracht gezogen (s. u., und S. 233, „Tautomerie“).

Von einer solchen hypothetischen „Pseudoform“ des Acetothiamids, $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NH})(\text{SH})$, welche man Acetimidthiohydrat oder Isothiacetamid nennen könnte, leiten sich eine Reihe von Verbindungen, die *Imidothioäther*, durch Ersetzung des Sulphydrylwasserstoffatoms (und eventuell auch des Imidwasserstoffs) gegen Alkoholradicale ab, z. B. $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NH})(\text{S} \cdot \text{CH}_3)$, Acetimidothiomethyl. Sie zerfallen durch Salzsäure unter Bildung von Estern der Thioessigsäure:

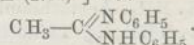
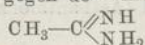


Diese Imidothioäther, die schwefelhaltigen Analoga der Imidoäther (s. o.), entstehen durch Einwirkung von Thioalkoholen auf Nitrile bei Gegenwart gasförmiger Salzsäure (*Pinner*), und aus den Thiamiden durch Einwirkung von Alkyljodid (*Wallach*, *Bernthsen*):



H. Amidine.

Amidine oder Amimide leiten sich von den Säureamiden, $R \cdot CO \cdot NH_2$, $R \cdot CO \cdot NHR'$ und $R \cdot CO \cdot NR'_2$, durch Austausch von Sauerstoff gegen den Imidrest NH [auch (NR'')] ab:



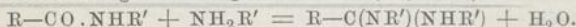
Acetamidin (Aethanamidin)

Aethenyldiphenylamidin

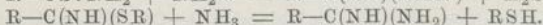
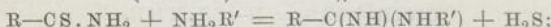
Die Amidine sind wohl charakterisirte, zum Theil krystallisirte Basen. Jedoch unterscheiden sie sich von den Aminen durch die allen Säurederivaten eigene leichte Verseifbarkeit.

Theoretisch mögliche „Orthoamide“, $R \cdot C(NH_2)_3$, sind unbekannt.

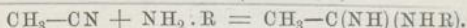
Bildung. 1) Aus den Säureamiden durch Erhitzen mit Aminen unter Vermittelung von Phosphortrichlorid (*Hofmann*):



2) Aus den Imidchloriden (s. S. 192), Thiamiden und Isothiamiden durch Behandeln mit Ammoniak oder primären oder secundären Aminen (*Wallach*; *Bernthsen*), z. B.:



3) Aus den Nitrilen durch Erhitzen mit salzsaurem Amin, falls dies primär oder secundär ist (*Bernthsen*):



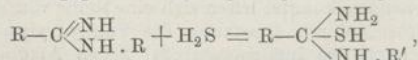
Aromatische Amine reagiren leicht, Chlorammonium nicht.

4) Aus Imidoäthern durch Aminbasen oder Ammoniak.

Verhalten. 1) Sie zerfallen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak, resp. Amin und Säure (s. o.); beim Kochen mit Wasser in Säureamid und Ammoniak resp. Amin.

2) In trockener Form spalten sie sich beim Erhitzen leicht in Ammoniak (Amin) und Säurenitril, so lange das Imidwasserstoffatom noch nicht gegen Alkoholradical ersetzt ist.

3) Durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff entstehen Thiamide. Der Zersetzung geht eine Anlagerung des Reagens voraus:



worauf das entstehende Additionsproduct in zweierlei Richtungen zerfällt, nämlich 1) in $R \cdot CS \cdot NH_2$ und NH_2R' und 2) in $R \cdot CS \cdot NHR'$ und NH_3 . Ähnliche vorübergehende Anlagerungen hat man bei vielen

verwandten Reactionen, z. B. auch bei der Umsetzung der Imidchloride zu Säureamiden anzunehmen.

4) Mit Schwefelkohlenstoff liefern die Amidine gleichfalls Thiamide, und nebenher entsteht Rhodanwasserstoff oder ein Senföl (s. d.).

Die meisten dargestellten Thiamide gehören der aromatischen Reihe an. Siehe Ann. 184, 129; 192, 1; B. 12, 1061.

Ueber „Tautomerie“ bei Amidinen s. B. 28, 2362.

I. Hydroxylaminderivate der Säuren.

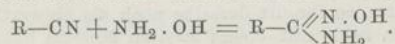
So wie das Ammoniak, so lassen sich auch das Hydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, bzw. dessen Reste in Säuren einführen. So entsprechen den Imidchloriden die *Oximchloride*, $\text{R}-\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{Cl}$, den Imidhydraten die *Hydroximsäuren*, $\text{R}-\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{OH}$, den Amidinen die *Amidoxime*, $\text{R}-\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{NH}_2$.

Die Hydroximsäuren oder *Hydroxamsäuren*, z. B. **Aethylhydroxamsäure**, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})(\text{OH})$ (Krystalle, Sm.-P. 59⁰), entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureamide unter Ammoniakaustritt. Krystallinische Verbindungen sauren Charakters, deren complicirtere Repräsentanten interessante Isomeriefälle aufweisen, vergl. B. 24, 3447; 25, 433; 27, 1254, 2193; A. 161, 347 ff.; 281, 169.

Von Chloridoximen, welche als Chloride der Hydroxamsäuren erscheinen, kennt man z. B. das

Formylchloridoxim, $\text{HC}(\text{NOH})\text{Cl}$, welches aus Knallquecksilber mit kalter Salzsäure entsteht, B. 27, 2816. Nadeln, zersetzlich, in Aether löslich, leicht flüchtig, mit Salzsäure leicht Hydroxylaminchlorhydrat bildend und wieder in knallsaures Salz überführbar. Andere Chloridoxime entstehen durch Chloriren der Aldoxime.

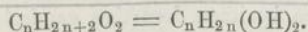
Amidoxime erscheinen nach Bildung und Eigenschaften als Amidine, in welchen ein Imid-Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen aus Nitrilen durch Addition von Hydroxylamin:



Isuret (Methanamidoxim), *Methenylamidoxim*, $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, ein Isomeres des Harnstoffs, entsteht aus Blausäure und Hydroxylamin. S. Tiemann, B. 17, 129 ff.; Lossen, B. 17, 1587.

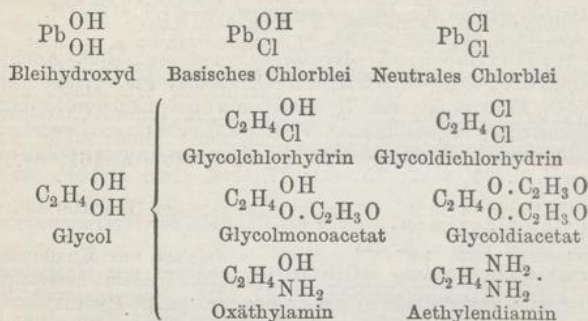
VIII. Mehrwerthige Alkohole.

A. Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.



Die zweiwerthigen Alkohole unterscheiden sich von den einwerthigen in derselben Weise, wie die zweiwerthigen Basen von

den einwerthigen. So wie eine zweiwerthige Base mit einer einbasischen Säure neutrale und basische Salze zu bilden vermag, während eine einwerthige Base damit nur ein Salz, das neutrale, giebt, so liefern die zweiwerthigen Alkohole mit einer einbasischen Säure auch zwei Reihen von Estern, desgleichen mit Ammoniak zwei Arten von Aminen etc. Von diesen Verbindungen correspondiren die einen den neutralen Salzen und haben *völlig* den *Charakter eines Esters, Amins etc.*, während die anderen *ausserdem noch Alkoholcharakter* besitzen und in ihrer Zusammensetzung den basischen Salzen entsprechen (die noch Basencharakter besitzen):



Die vorliegenden Verbindungen sind also Alkohole wie die einwerthigen und vermögen wie diese alle Arten von Alkoholderivaten (Aether, Thioverbindungen, Ester, Amine etc.) zu erzeugen. Aber wenn z. B. die Bildung eines Esters mit einem Molecül einer einbasischen Säure vor sich gegangen ist, etwa unter Erzeugung obigen Glycolmonoacetates, so fungirt derselbe noch als einwerthiger Alkohol, vermag also z. B. noch mit einem zweiten Molecül Säure neuerdings einen Ester zu bilden: man nennt ihn daher einen *Esteralkohol*.

Es ist nicht nothwendig, dass die beiden an Stelle von Wasserstoff oder Hydroxyl eintretenden Gruppen gleicher Natur sind. So existirt z. B. das gemischte Derivat $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$, welches gleichzeitig den Charakter eines Amins und einer Sulfosäure besitzt (s. u.).

Im Allgemeinen besitzen derartige gemischte Verbindungen die vereinigten Partialcharaktere der entsprechenden einfacheren Verbindungen.

Die Glycole sind dicke, süßlich schmeckende Flüssigkeiten, seltener krystallisirt, in Wasser und Alkohol leicht löslich, meist damit mischbar, in Aether hingegen schwer löslich. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich, z. B. über 100° , höher als jener der entsprechenden einwerthigen Alkohole (wie auch die einwerthigen Alkohole einen bedeutend höheren Siedepunkt haben, als die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe).

Constitution. Sind die einwerthigen Alkohole durch die Anwesenheit eines an einen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Hydroxyls charakterisirt, so hat man in den zweiwerthigen Alkoholen zwei solche Hydroxyle anzunehmen. So wie man die einwerthigen Alkohole als Oxykohlenwasserstoffe auffassen kann, kann man die zweiwerthigen Alkohole als Dioxykohlenwasserstoffe betrachten, d. h. sie von den Kohlenwasserstoffen durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl statt Wasserstoff ableiten.

Glycole, in welchen zwei Hydroxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, sind nicht existenzfähig (s. S. 140 und 148) und nur in Derivaten bekannt. Das Glycol hat die Constitution $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$. Dies lässt sich direct beweisen durch Ueberführung des Glycols mittelst Salzsäure in das Glycolchlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (s. S. 200), und Oxydation des letzteren zu Monochloressigsäure, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}\cdot\text{OH}$. In dieser befinden sich Chlor und Hydroxyl an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen; dasselbe gilt daher für das Glycolchlorhydrin, und somit für die beiden Hydroxyle des Glycols (vergl. S. 76).

Man unterscheidet die einwerthigen Alkohole als primäre, secundäre und tertiäre. Demgemäss können die Glycole entweder sein diprimär, wenn sie die Gruppe CH_2OH zweimal enthalten, z. B. Glycol selbst, oder primär-secundär, wenn sie einmal die Gruppe $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ der primären Alkohole und einmal die Gruppe $\text{CH}\cdot\text{OH}$ der secundären Alkohole enthalten, z. B. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$, Propylenglycol, ferner disecundär, primär-tertiär, secundär-tertiär oder di-tertiär. In jedem Falle giebt das Verhalten dieser Körper bei der Oxydation Aufschluss über ihre Constitution. (Specielleres s. S. 212.)

Bildungsweisen. 1) Aus den *Bibromsubstitutionsproducten* der Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Aethylenbromid:

Diese Aether sind wie die Aether der einwerthigen Alkohole beständig gegen verseifende Mittel.

3) Durch Säuren entstehen *Ester*, und zwar entweder neutrale Ester oder Esteralkohole (s. S. 196).

Man bezeichnet die Halogenwasserstoffester der Glycole als Chlor-, Brom-, Jodhydrine, z. B. Glycolchlorhydrin, $C_2H_4Cl(OH)$, Glycoldichlorhydrin, $C_2H_4Cl_2$, etc. Die durch Halogenwasserstoff entstehenden Esteralkohole, z. B. Aethylenchlorhydrin, können auch betrachtet werden als die *Monosubstitutionsproducte* der einwerthigen *Alkohole*, welche direct nicht darstellbar sind; z. B. $C_2H_4Cl(OH) =$ Monochloräthylalkohol; desgleichen sind die neutralen Halogenwasserstoffester $C_2H_4Cl_2$ etc. nichts Anderes als *Disubstitutionsproducte* der Paraffine.

4) Die Chlor-, Brom- und Jodhydrine bilden, wie die Chloride etc. einwerthiger Alkohole, die Brücke zur Darstellung der meisten übrigen *Glycolderivate*; so geben sie mit Kaliumsulfhydrat *schwefelhaltige Glycole*, mit Ammoniak *Amine* der Glycole, mit saurem schwefligsaurem Natron *Sulfosäuren* derselben u. s. w. (s. u.).

5) Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Aethylenmonochlorhydrin mittelst Alkali resultirt ein *inneres Anhydrid*

(innerer Aether) des Glycols, das Aethylenoxyd, $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} > O$ (s. S. 201), von dem auch Homologe dargestellt sind.

6) Durch Wasserabspaltung entstehen aus den Glycolen häufig Aldehyde oder Ketone; so verwandelt sich Aethylen glycol beim Erwärmen mit Chlorzink oder mit Wasser auf 230° in Aldehyd. Diese Reaction erklärt man durch Annahme einer intermediären Bildung von ungesättigten Alkoholen, z. B. $CH_2=CH(OH)$ (S. 96), welche sich dann in das isomere Aldehyd oder Keton umlagern.

7) Oxydationsproducte der Glycole s. o. und S. 212.

Methylen- und Aethylidenglycol: siehe Aldehyde.

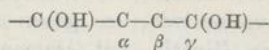
Aethylen glycol (1, 2-Aethandiol), $C_2H_4(OH)_2$ (*Wurtz*, A. 100, 110), wird aus Aethylenbromid mittelst Kaliumacetat in alkoholischer (*Demole*) oder Kaliumcarbonat in wässriger Lösung (A. 192, 250) dargestellt (s. o.). Eigenschaften s. o. Seine Formel ist durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Oxydationsmittel führen in Glycolsäure und Oxalsäure über.

Propylenglycole, $C_3H_6(OH)_2$, sind in zwei isomeren Formen bekannt.

a) **Trimethylenglycol** (1, 3-Propandiol), β -*Propylenglycol*, $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{OH})$, darstellbar aus Trimethylenbromid, ist ein diprimäres Glycol. Siedepunkt 216° . Es bildet sich aus Glycerin durch Schizomycetengährung (B. 14, 2270).

b) α -**Propylenglycol**, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ (1, 2-Propandiol). Kann analog aus Propylenbromid gewonnen werden, am leichtesten aber durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat. S.-P. 188° . Wird durch Vergährung optisch (—) activ.

Weiter sind vier **Butylenglycole**, diverse **Amylenglycole**, darunter **Pentamethylenglycol**, $\text{CH}_2(\text{OH})-[\text{CH}_2]_3-\text{CH}_2(\text{OH})$ (B. 22, R. 489), **Hexylenglycole**, etc. bekannt. Unter diesen liefern die γ -*Glycole*, deren beide Hydroxyle in γ -Stellung befindlich sind, welche also die Gruppe



enthalten, durch Anhydridbildung Verbindungen der Furanreihe (vgl. B. 22, 2567) und stehen zu Thiophen und Pyrrol in näherer Beziehung.

Das **Pinakon** $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})=(\text{CH}_3)_2$, ein *Tetramethyl-äthylenglycol* (2, 3-Dimethyl-2, 3-Butandiol), (Bildung s. S. 198), ist wasserfrei eine krystallinische Masse; Sm.-P. 38° , S.-P. 172° . Sein Hydrat (+ $6\text{H}_2\text{O}$) bildet grosse quadratische Tafeln. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Pinakon *Pinakolin*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}\equiv(\text{CH}_3)_3$, s. S. 153.

Hexadecylenglycol, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2$, ist paraffinähnlich.

Derivate der Glycole.

Aethyläther. **Glycoläthyläther**, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, und **Glycol-diäthyläther**, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, sind sehr angenehm ätherisch riechende Flüssigkeiten, die um etwa 70° niedriger als Glycol sieden.

Säurederivate, Ester. **Glycolmonoacetat**, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, und **Glycoldiacetat**, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, sind in Wasser leicht lösliche, ein wenig niedriger wie Glycol siedende Flüssigkeiten. Ersteres geht durch Salzsäure in **Glycolchloracetin**, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ über, welches auch als gechlorter Essigsäureäthylester betrachtet werden kann.

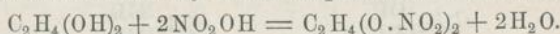
Glycolchlorhydrin, *Monochloräthylalkohol*, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in erhitztes Glycol (B. 16, 1407) oder auch nach Bildungsweise 3, und ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Sein Siedepunkt, 130° , weicht

in gleicher Richtung von dem des zugehörigen Alkohols ab, wie der des Chloräthyls von dem des gewöhnlichen Alkohols.

Glycolbromhydrin, $C_2H_4 \cdot Br \cdot OH$, und **Glycoljodhydrin**, $C_2H_4 \cdot J \cdot OH$, sind analog; letzteres zersetzt sich beim Destilliren.

Glycolschwefelsäure, $C_2H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ O \cdot SO_3H \end{matrix}$, ist ein Schwefelsäure-ester des Glycols und somit der Aethylschwefelsäure im Verhalten ganz ähnlich.

Glycoldinitrat, $C_2H_4(NO_3)_2$, der Salpetersäureester des Glycols, entsteht aus Glycol und Salpetersäure + Schwefelsäure:



Es ist eine in Wasser unlösliche, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Alkalien wieder verseift wird und beim Erhitzen explodirt. Die Bildung von solchen Salpetersäureestern ist für die mehrwerthigen Alkohole charakteristisch (s. Glycerin, S. 209).

Aethylencyanid, $C_2H_4(CN)_2$, entsteht durch Behandeln von Aethylenbromid mit Cyankalium. Es bildet eine krystallinische Masse, welche durch Verseifung in Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$, übergeht und daher als deren Nitril bezeichnet werden kann. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Butylen-diamin, $C_4H_8(NH_2)_2$ (s. S. 204).

Analog geht das Aethylenchlorhydrin durch Cyankalium in ein Cyanwasserstoffderivat des Glycols über, das

Aethylencyanhydrin, $CH_2(OH)-CH_2 \cdot CN$, (3-Propanolnitril), welches wieder die Eigenschaften eines Säurenitrils besitzt (siehe Milchsäure). Isomer ist das Aethylidencyanhydrin, $CH_3-CH(OH)-CN$, das Cyanwasserstoff-Additionsproduct des Aldehyds (s. S. 142).

Acetoncyanhydrin, $(CH_3)_2=C(OH)-CN$ (s. S. 151).

Anhydride. Aethylenoxyd, C_2H_4O (*Wurtz*), entsteht durch Destillation von Glycolchlorhydrin mit Kalilauge. Ist eine bei $13,5^\circ$ siedende, ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gew. < 1 , die sich mit Wasser mischt und damit allmählich zu Aethylenglycol vereinigt. Desgleichen verbindet es sich mit Säuren zu Chlorhydrinen resp. Monoestern des Glycols. Diese Verwandtschaft zu Säuren ist so stark, dass es einen ausgeprägten basischen Charakter besitzt und demgemäss die Hydrate der Schwermetalle aus ihren Salzen fällt. Isomer mit Acetaldehyd.

Mit Glycol vereinigt sich das Aethylenoxyd zu den sogenannten **Polyglycolen**, z. B. **Diäthylenglycol**, $C_2H_4(OH)-O-C_2H_4(OH)$.

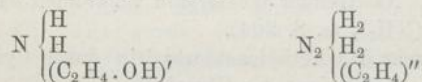
Thioalkohole und Sulfide der Glycolreihe existiren, z. B.:
Glycolmercaptan (1, 2-Aethandithiol), $C_2H_4(SH)_2$, und **Aethylen-**
monothiohydrat, $C_2H_4(OH)(SH)$. **Thiodiglycolchlorid**, $S(C_2H_4Cl)_2$,
 ist eine äusserst giftig wirkende Flüssigkeit.

Amine der zweiwerthigen Alkohole

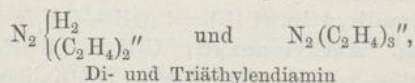
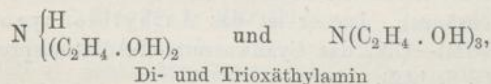
können sich vom Glycol entweder durch einmaligen oder zwei-
 maligen Austausch von Hydroxyl gegen Amid ableiten:



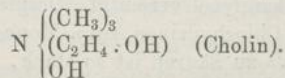
In ersterem Falle entstehen *einwerthige*, sauerstoffhaltige
 (primäre) Amine, welche gleichzeitig noch Alkoholcharakter be-
 sitzen, in letzterem *zweiwerthige*, sauerstofffreie, dem Aethylamin
 völlig analoge (primäre) Basen, „Diamine“. Man kann diese
 Verbindungen natürlich auch von einem resp. zwei Molecülen
 Ammoniak durch Austausch von Wasserstoff gegen $(C_2H_4 \cdot OH)'$
 = „Oxäthyl“, resp. gegen $(C_2H_4)''$ ableiten:



Letztere Anschauungsweise lässt auch die Existenz von
 secundären und tertiären Basen, z. B. von:



ferner von quaternären Ammoniumbasen, auch solchen, die
 noch einwerthige Alkoholradicale enthalten, voraussehen, z. B.:



Derartige Basen existiren. Sie zeigen je nach ihrer Con-
 stitution das Verhalten von primären, secundären etc. Aminen,
 resp. von Ammoniumbasen. Demgemäss vermag z. B. Aethylen-

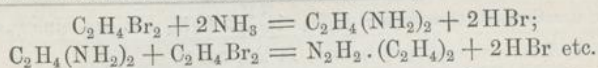
diamin sowohl mit den Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale, als auch mit Aethylenbromid (s. u.) zu reagiren.

Die sauerstoffhaltigen Basen Oxäthylamin etc. nennt man „Oxyalkylbasen“ oder „Hydramine“, auch *Alkine*, nach *Ladenburg*, B. 22, 2583, welcher die Carbinolgruppe $\equiv C(OH)$ hier als „Alkin“ bezeichnet und z. B. die Verbindung $N(C_2H_5)_2 - CH_2 - CH_2(OH)$ „Diäthylmethylalkin“ nennt.

Werden endlich in einem Molecül Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Alkoholradical ersetzt, so entstehen die „Imine“, z. B. Pentamethylenimin, $(C_5H_{10})''NH$ (siehe Piperidin).

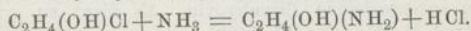
Die **Bildungsweisen** sind meist analog denjenigen der einwerthigen Alkoholbasen:

1) Durch Erhitzen von Aethylenbromid etc. mit alko-
holischem Ammoniak auf 100^0 (*Hofmann*):



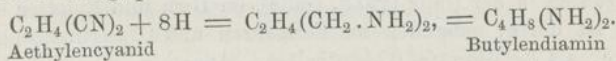
Die gleichzeitig entstehenden primären, secundären und tertiären Basen kann man durch fractionirte Destillation trennen.

In analoger Weise erhält man bei Anwendung von Aethylenchlorhydrin etc. die Oxyalkylbasen (s. o.), z. B.:

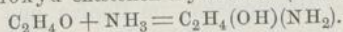


Mit Trimethylamin liefert das Aethylenchlorhydrin das salzsaure Salz des Cholins.

2) Aus den Nitrilen, $C_nH_{2n}(CN)_2$, entstehen durch Reduction, am besten mit metallischem Natrium in heisser alkoholischer Lösung, primäre Diamine:



3) Durch directe Vereinigung von Ammoniak mit 1, 2 oder 3 Mol. Aethylenoxyd entstehen Hydramine (*Wurtz*), z. B.:



Mit Trimethylamin liefert Aethylenoxyd das Cholin:



Aethyldiamin (1, 2-Aethandiamin), $C_2H_4(NH_2)_2$, ist eine farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von ammoniakähnlichem Geruch; S.-P. 123^0 .

Trimethyldiamin, $C_3H_6(NH_2)_2$, s. B. 17, 1799. Liefert bei Abspaltung von Ammoniak Trimethylenimin, $C_3H_6 : NH$ (Propanimin), eine piperidinähnliche Flüssigkeit vom S.-P. ca. 70^0 (B. 23, 2727).

Tetramethyldiamin (1, 4-Butandiamin) *Putrescin*, *Butyldiamin*, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{NH}_2)$, entsteht nach Bildungsweise 2) aus Aethylencyanid und ferner z. B. bei der Fäulnis des Fleisches; auch aus Pyrrol. Es steht zu diesem als „ γ -Diamin“, d. i. Diamin eines γ -Glycols (S. 200), in näherer Beziehung und entsteht daraus durch Einwirkung von Hydroxylamin (wodurch zunächst ein Dioxim sich bildet) und nachherige Reduction (B. 22, 1968).

Pentamethyldiamin, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2(\text{NH}_2)$, *Cadaverin*, entsteht aus Trimethylencyanid, $\text{CN}-(\text{CH}_2)_3-\text{CN}$, durch Reduction, welches seinerseits aus Trimethylenbromid, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$, und Cyankalium dargestellt wird (*Ladenburg*). Farblose, syrupöse, in der Kälte krystallisirende Flüssigkeit von sehr ausgesprochenem Sperma- und Piperidingeruch, S.-P. 178 bis 179°. Ist von besonderem Interesse, weil es als δ -Diamin durch Ammoniakabspaltung synthetisch Piperidin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, liefert.

Diäthylendiamin, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$, bildet zerfliessliche Krystalle, Sm.-P. 104°, S.-P. 146°. Ist identisch mit *Piperazin* (s. d.) und besitzt daher die Constitutionsformel $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C}_2\text{H}_4$, d. h. eine „ringförmige Atombindung“ (*Hofmann*, B. 23, 3297).

Oxäthylamin (1, 2-Aethanolamin), **Dioxäthylamin** (s. a. *Knorr*, B. 22, 2081) und die anderen Hydramine sind farblose, bei der Destillation sich zersetzende Basen.

Bromäthylamin, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2.\text{NH}_2$, ist das dem „Alkohol“ Oxäthylamin entsprechende Bromhydrin. Es dient zu synthetischen Reactionen (vgl. B. 21, 566; 22, 1139).

δ -Chlorbutylamin und ϵ -Chloramylamin: B. 24, 3231; 25, 415.

Cholin (Aethyloltrimethylammoniumhydroxyd), *Bilineurin*,

$\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH})(\text{OH}) = \text{C}_2\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} >$ (*Strecker*), findet sich in der Galle ($\chi\omicron\lambda\eta$, Galle), im Hirn und Eidotter etc., und ist darin, gebunden an Fettsäuren und Glycerinphosphorsäure, als Lecithin (s. d.) enthalten. Aus dem Sinapin (s. d.) entsteht es durch Kochen mit Alkalien („Sinkalin“). Findet sich ferner in der Häringslake, im Hopfen und Bier, in vielen Pilzen etc. Schwierig krystallisirende, an der Luft zerfliessliche und Kohlensäure anziehende, starke Base. Das salzsaure Salz hat die Formel $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{Cl}$. Nicht giftig.

Durch Oxydation mit conc. Salpetersäure entsteht das

Muscarin, $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_3$, früher als $\text{CH}(\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ betrachtet (vgl. B. 27, 166), eine äusserst giftige Base, welche im Fliegen-schwamm, *Agaricus muscarius*, enthalten ist.

Durch Ueberführung des Cholins mittelst Jodwasserstoff in das Jodid, $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{J})\text{J}$, und Behandlung des letzteren mit

feuchtem Silberoxyd, ferner durch Fäulniss des Cholins entsteht das

Neurin, *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat*,

$N(CH_3)_3(C_2H_5)OH$ (*Hofmann*) (*νεῦρον*, Nerv), mit dem ungesättigten Radical „Vinyl“, C_2H_3 , eine dem Cholin sehr ähnliche, auch aus der Gehirnssubstanz darstellbare, nur in Lösung bekannte Base von sehr giftigen Eigenschaften. Es ist in Cholin überführbar; hierüber, sowie über Deriv. s. z. B. A. 267, 249; 268.

Viele dieser mehrwerthigen Basen sind bei der Eiweissfäulniss und in Leichen aufgefunden und als *Ptomaine* bezw. *Toxine* bezeichnet worden (vgl. z. B. B. 19, 2585 u. Eiweisskörper).

Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Derivate des Glycols.

Methylendisulfosäure, *Methionsäure*, $CH_2(SO_3H)_2$ (Nadeln).

Oxymethylsulfosäure, $CH_2(OH)(SO_3H)$ (schwer krystallisirbar).

Aethylendisulfosäure, $C_2H_4(SO_3H)_2$ (dicke Flüssigkeit).

Oxyäthylsulfosäure, *Isäthionsäure*, $CH_2(OH)-CH_2(SO_3H)$.

Durch Behandeln von Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid, auch durch directe Vereinigung des letzteren mit Aethylen entsteht **Carbysulfat**, $C_2H_4S_2O_6$, eine zerfliessliche, krystallinische Masse, die sich mit Wasser sogleich verbindet zu *Aethionsäure* (s. f. S.). Letztere wird durch Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isäthionsäure verwandelt.

Die Isäthionsäure ist isomer mit der Aethylschwefelsäure, von ihr aber scharf durch ihre Nichtverseifbarkeit unterschieden. Sie entsteht auch durch Oxydation von Monothioäthylenglycol, $CH_2(OH)-CH_2.SH$, mit Salpetersäure, ist daher eine Sulfosäure (s. S. 115). Dicke Flüssigkeit, welche zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarren kann. Bildet beständige Salze, auch einen Aethylester etc.

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid, $C_2H_4.Cl.SO_2Cl$. Dieses zersetzt sich mit Wasser zu **Chloräthylsulfosäure**, $CH_2Cl-CH_2(SO_3H)$. Durch Umsetzung mit Ammoniak entsteht hieraus (*Kolbe*) das

Taurin, $C_2H_7NSO_3$ (*Gmelin*), welches in der Galle der Ochsen

und vieler anderer Thiere (verbunden mit Cholsäure, als *Taurocholsäure*), auch in den Nieren, den Lungen etc. sich findet. Grosse monokline Prismen, in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Es hat nach obiger Bildungsweise die Constitution $NH_2.CH_2-CH_2.SO_3H$, (Aminoäthansulfosäure). Dem entsprechend vereinigt es in sich die Eigenschaften eines alkoholischen Amins und einer Sulfosäure, ist daher zugleich Base und Säure, und vermag z. B. mit

Alkalien unbeständige Salze zu bilden, hingegen nicht mit Säuren; die Amid- und die Sulfogruppe im Molecül neutralisiren sich gewissermaassen gegenseitig, und so hat Taurin neutrale Reaction. Durch salpetrige Säure wird es als primäres Amin in Isäthionsäure übergeführt. Als Sulfosäure eines Alkohols wird es beim Kochen mit Alkalien und Säuren nicht verändert.

Homologe des Taurins sind synthetisch dargestellt.

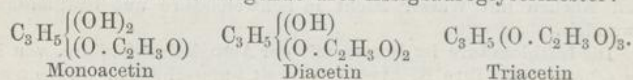
Aethionsäure, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{S O}_3 \text{H}) - \text{CH}_2(\text{S O}_3 \text{H})$ (s. o.), ist ein Schwefelsäureester der Isäthionsäure, worin diese als Alkohol fungirt. Ihr Anhydrid ist das oben genannte Carbylsulfat.

B. Dreiwertthige Alkohole.

Dreiwertthig sind solche Alkohole, welche mit einer einbasischen Säure drei Reihen von Estern zu bilden vermögen, derart, dass sie zur Bildung des neutralen Esters drei Molecüle einer solchen Säure erfordern.

Man hat in ihnen drei Hydroxyle anzunehmen, so dass ihr chemischer Charakter bedingt ist dadurch, dass entweder nur ein oder zwei oder schliesslich alle drei Hydroxyle unter Bildung von Aethern, Estern, Aminen etc. in Reaction treten.

So existiren z. B. folgende drei Essigsäureglycerinester:



Auch sind wieder, wie schon bei den zweiwertthigen Alkoholen, Verbindungen bekannt, welche an Stelle von Hydroxyl mehrere verschiedene Substituenten enthalten.

Die dreiwertthigen Alkohole sind farblose, dicke, in Wasser meistens leicht lösliche Flüssigkeiten von süssem Geschmack und hohem Siedepunkt. Ausser Glycerin kennt man manche ihm ähnliche kohlenstoffreichere Alkohole dieser Classe, z. B. **Pentaglycerin**, $\text{CH}_3 - \text{C}[\text{CH}_2 \cdot \text{OH}]_3$, und selbst **Hendekaglycerin**, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3$.

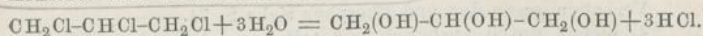
Hingegen sind dreiwertthige Alkohole mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen nicht bekannt, in Uebereinstimmung mit dem S. 140 und 197 Dargelegten; ein Kohlenstoffatom bindet also nur je ein Hydroxyl.

So ist die Verbindung $\text{CH}(\text{OH})_3$ nicht existenzfähig. Derivate sind der **Orthoameisensäureester** (S. 158) und der

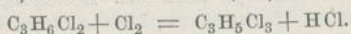
Orthoessigsäureester, $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O C}_2\text{H}_5)_3$ (flüssig, S.-P. 142°).

Glycerin (Propantriol), *Oelsüss*, $C_3H_5(OH)_3$ (*Scheele* 1779, Formel festgestellt: *Pelouze* 1836, Constitution: *Berthelot* u. *Wurtz*).

Synthese: Aus Glyceryltrichlorid, $C_3H_5Cl_3$ (s. S. 78), durch Erhitzen mit Wasser auf 170° :



Das Glyceryltrichlorid seinerseits erhält man aus dem synthetisch zugänglichen Isopropyljodid durch Ueberführung in Propylen, Addition von Chlor und Erhitzen des gebildeten Propylendichlorids mit Chlorjod (*Friedel* und *Silva*, Bull. Soc. Chim. 20, 98):



Die *Constitution* des Glycerins folgt aus dieser Synthese wie aus seiner Beziehung zur Tartronsäure (s. d.); die drei Hydroxyle sind auf die drei Kohlenstoffatome vertheilt.

Glycerin entsteht ferner durch Oxydation des Allylkohols mit Kaliumpermanganat.

Darstellung. Zur Darstellung des Glycerins werden die in der Natur vorkommenden Fette oder Oele (S. 172), namentlich Olivenöl, durch überhitzten Wasserdampf, oder durch Erhitzen mit Kalk und Wasser (*Milly*), oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure verseift (S. 84 und 172). Das Glycerin wird mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und durch partielle Condensation der Dämpfe unter Anwendung von Thierkohle gewonnen.

Eigenschaften. Dicker, farbloser Syrup vom spec. Gew. 1,27. Erstarrt in starker Kälte zu candiszuckerartigen Krystallen vom Schmelzpunkt $+20^\circ$. Siedet bei 290° , ist aber in unreinem Zustande nur im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar. Sehr hygroskopisch; mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse. In Aether ist es unlöslich.

Verwendung. Bei der Fabrikation von Liqueuren, Fruchtconserven (Kunstwein etc.); zu nicht trocknenden Stempelfarben, zu Seifen; mit Leim gemischt zu Buchdruckerwalzen; äusserlich als Heilmittel; zumal aber zur Nitroglycerindarstellung und in der Farbenindustrie.

Verhalten: 1) Bildet mit Alkalien und anderen Metallhydroxyden lösliche, leicht rückwärts zersetzbare Alkoholate.

2) Giebt durch Austausch der typischen Wasserstoffatome gegen Alkyl Aether, z. B. Monoäthylin, $C_3H_5(OH)_2(OC_2H_5)$, und Triäthylin, $C_3H_5(OC_2H_5)_3$, unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

3) Bildet als Alkohol die mannigfaltigsten Ester; so mit Schwefelsäure die leicht verseifbare Glycerinschwefelsäure,

$C_3H_5(OH)_2(O.SO_3H)$; mit Phosphorsäure die Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2(O.PO_3H_2)$; mit Salpetersäure das Nitroglycerin (s. f. S.); mit Salzsäure die Chlorhydrine; mit den höheren Fettsäuren die Fette (s. S. 172).

Verhalten gegen Jod und Phosphor siehe S. 74.

4) Liefert durch Austausch von OH gegen SH oder NH_2 Verbindungen von Mercaptan- resp. Amincharakter.

5) Liefert durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser Acrolein (s. S. 147); von 1 Mol. Wasser (indirect) Glycidalkohol (Glycid, $C_3H_6O_2$ (s. u.).

6) Oxydation führt je nach den Bedingungen zu Glycerinaldehyd, Glycerinsäure, Tartronsäure, Mesoxalsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Blausäure, Essigsäure, Ameisensäure. Halogene oxydiren, substituieren nicht.

7) Durch gewisse Spaltpilzgährungen (s. B. 16, 844) liefert es Normalbutylalkohol und Buttersäure.

Derivate des Glycerins.

Chlorhydrine (Chlorwasserstoffester). Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehen die Mono- und Di-, daraus durch Phosphorpentachlorid das Trichlorhydrin. Die beiden ersteren existieren in je zwei isomeren Modificationen.

Das α -Monochlorhydrin, $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2Cl$ (3-Chlor-1, 2-Propandiol), entsteht auch aus Epichlorhydrin und Wasser; α -Dichlorhydrin, $CH_2Cl-CH(OH)-CH_2Cl$, aus Epichlorhydrin und Salzsäure; β -Monochlorhydrin, $CH_2(OH)-CHCl-CH_2(OH)$, und β -Dichlorhydrin, $CH_2(OH)-CHCl-CH_2Cl$, aus Allylalkohol durch Addition von unterchloriger Säure resp. Chlor.

Die Chlorhydrine sind in Wasser mehr oder weniger leicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, niedriger als Glycerin siedende Flüssigkeiten. Sie können auch als gechlorte Propylenglycole bzw. Propylalkohole (das Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, als dreifach gechlortes Propan (s. S. 78) aufgefasst werden, und werden durch Rückwärtssubstitution demnach in die entsprechenden chlorfreien Alkohole (resp. Propan) verwandelt.

Glycidverbindungen. Durch Wasseraustritt leitet sich aus dem Glycerin eine Verbindung ab, welche die Eigenschaften des Aethylenoxyds und eines einwerthigen Alkohols in sich vereinigt,

der *Glycidalkohol*, $CH_2 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} \end{array} CH-CH_2.OH, = C_3H_5O.OH.$

Man erhält denselben z. B. aus α -Monochlorhydrin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittelst Baryt (so wie Aethylenchlorhydrin das Aethylenoxyd liefert). Farblose, bei 162° siedende, mit

Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche sich mit Wasser wieder zu Glycerin, mit Chlorwasserstoff zu Chlorhydrin vereinigt und als Alkohol Aether, Ester (Glycidester) etc. bildet. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Ist isomer mit Propionsäure. Sein Chlorwasserstoffester ist das

Epichlorhydrin, $C_3H_5O.Cl$, eine dem Monochloraceton isomere, in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von Chloroformgeruch, Siedepunkt 117° , welche aus den beiden Dichlorhydrinen durch Chlorwasserstoffabspaltung entsteht und wieder Chlorwasserstoff etc. zu addiren vermag. Ist auch isomer mit Propionylchlorid (S. 186).

Salpetersäureester. Nitroglycerin, Trinitrin, $C_3H_5(O.NO_2)_3$. Entsteht aus Glycerin durch Behandeln mit einem kalten Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von süßem, brennend gewürzhaftem Geschmack. Giftig. Spec. Gew. 1,6. In der Kälte fest (Sm.-P. 13°). Verbrennt ohne Explosion, explodirt aber bei raschem Erhitzen, wie durch Schlag oder Stoss mit furchtbarer Heftigkeit (*Nobel's* Sprengöl). In Kieselguhr aufgesaugt (3:1) bildet es den Dynamit (*Nobel* 1867), der gegen Stoss etc. unempfindlich ist (B. 9, 1802), durch Knallquecksilber aber aufs Heftigste explodirt. — Wird durch Alkali oder Schwefelammon verseift.

Ester organischer Säuren. Monoformin, $C_3H_5(OH)_2(O.CHO)$ (s. S. 164), ist eine ölige, in Wasser lösliche, leicht verseifbare Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Allylalkohol (s. S. 96) liefert.

Die *Acetine* (S. 206), z. B. **Diacetin**, $C_3H_5(OH)(OC_2H_5O)_2$, sind hochsiedende, in Wasser und Aether lösliche Flüssigkeiten, die synthetisch erhaltbar sind und technische Verwendung zum Lösen aufzudruckender basischer Farbstoffe finden.

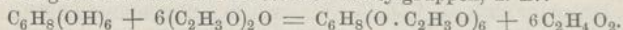
Mono-, Di- und Tripalmitin, $C_3H_5(OH)_2(O.C_{16}H_{31}O)$ etc., sind synthetisch darstellbare, bei fast gleichen Temperaturen (58° , 59° , 66°) schmelzende Massen. Das Tripalmitin ist aus Palmöl (s. S. 172) darstellbar und bildet wie das **Tristearin**, Sm.-P. 72° , perlmutterglänzende Blättchen; hingegen ist das **Triolein**, $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, der Hauptbestandtheil des Olivenöls, ein erst bei -6° erstarrendes Oel. — Ueber pflanzliche und thierische Fette und Oele s. a. S. 172.

C. Vier- und höherwerthige Alkohole.

Vier-, fünf- und sechswerthige Alkohole sind solche, welche mit 4, 5 resp. 6 Moleculen einer einbasischen Säure zu einem

neutralen Ester zusammentreten, in deren Molecül mithin vier, fünf oder sechs alkoholische Hydroxyle anzunehmen sind.

Man erkennt die Werthigkeit eines zu untersuchenden Alkohols an der Anzahl der durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron eintretenden Acetylgruppen, z. B.:

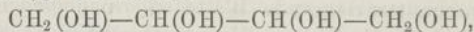


Man kann auch den Ester des betreffenden Alkohols mit einer halogenhaltigen Säure (besonders geeignet ist Brombenzoësäure) darstellen und aus dem ermittelten Bromgehalt des Esters die Anzahl der eingetretenen Säurereste, d. i. der ersetzten Hydroxyle, ableiten.

Die höherwerthigen Alkohole sind meist feste, krystallisirte, nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen von süßem Geschmack. Sie stehen überhaupt in naher Beziehung zu den Kohlenhydraten (s. d.), unterscheiden sich aber dadurch, dass sie alkalische Kupferoxydlösung nicht reduciren (ausgenommen Dulcitol). Ihre Derivate sind denjenigen des Glycols und Glycerins ganz analog. Sie finden sich z. Th. in der Natur und entstehen durch Reduction der zugehörigen zuckerähnlichen Aldehyde oder Zuckerarten und der entsprechenden einbasischen Oxysäuren (Mannonsäure etc.) mittelst Natriumamalgam (*E. Fischer*, B. 22, 2204).

Umgekehrt gehen die mehrwerthigen Alkohole durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser zunächst in jene Zucker, dann in die Säuren über. Sie geben ferner mit Benzaldehyd Verbindungen, welche zur Isolirung Verwendung finden (vgl. B. 24, R. 151).

Ihre Constitution bestimmt sich dadurch, dass nach der S. 140, 197 etc. besprochenen Gesetzmässigkeit nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an je ein Kohlenstoffatom ohne sofortige Wasserabspaltung gebunden sein kann, so dass ein vierwerthiger Alkohol mindestens vier, ein sechswerthiger Alkohol mindestens sechs Kohlenstoffatome enthalten muss. Demgemäss hat der wichtigste vierwerthige Alkohol, der Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, = $C_4H_6(OH)_4$, die Formel:



der niedrigste sechswerthige Alkohol, Mannit, $C_6H_{14}O_6$, = $C_6H_8(OH)_6$, die Formel $CH_2OH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2OH$. Diese niedrigsten, nach der Theorie existenzfähigen Alkohole sind gleichzeitig die einzigen, welche grössere Wichtigkeit besitzen.

1. Vierwerthige Alkohole. Als Ester des hypothetischen Alkohols, $C(OH)_4$, welcher als normales Hydrat der Kohlensäure (Orthokohlensäure) betrachtet werden kann, aber nicht existenzfähig ist, ist der „Orthokohlensäureäthylester“, *Basset's* Kohlensäureäther,

$C(O C_2 H_5)_4$, zu betrachten, eine ätherisch riechende Flüssigkeit vom S.-P. 159°.

Erythrit (Butantetrol), *Phycit*, $C_4 H_6 (OH)_4$ (*Stenhouse*), kommt frei in *Protococcus vulgaris*, und gebunden an Orsellinsäure als Ester (Erythrin) in vielen Flechten und einigen Algen vor. Entsteht synthetisch aus Crotonylen, ähnlich wie Glycol aus Aethylen. Grosse quadratische, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Krystalle. Sm.-P. 112°; S.-P. gegen 330°. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff liefert er secundäres Butyljodid (S. 93, nach S. 71, 3^b).

Pentaerythrit, $C(CH_2 OH)_4$, synthetisch erhalten, A. 276, 58.

2. Fünfwerthige Alkohole.

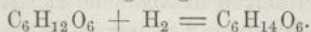
Pentoxypentan, *Arabit*, $C_5 H_7 (OH)_5$, entsteht aus Arabinose durch Reduction mit Natriumamalgam. Feine Prismen oder Nadeln von süßem Geschmack. Sm.-P. 102°. Isomer sind:

Xylit, analog aus Xylose, und **Adonit** (in *Adonis vernalis*), aus Ribose entstehend; homolog:

Rhamnit, $C_5 H_6 (OH)_5 CH_3$, aus Rhamnose; Sm.-P. 121°.

3. Sechswerthige Alkohole, *Hexite*. Mannit (Hexanhexol),

$C_6 H_{14} O_6$, = $C_6 H_8 (OH)_6$ (*Proust* 1800), kommt in den Pflanzen sehr häufig vor, so in der Lärche, in *Viburnum Opulus*, in der Sellerie, den Blättern von *Syringa vulgaris*, im Zuckerrohr, in *Agaricus integer*, im Roggenbrot, und zumal in der Mannaesche, *Fraxinus ornus*, deren eingetrockneter Saft die *Manna* bildet. Kann aus Traubenzucker, besser Fruchtzucker, von denen er sich durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, durch Reduction mittelst Natriumamalgam gewonnen werden:



Feine Nadeln oder rhombische Prismen, in kaltem Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich. Rechtsdrehend: „**d-Mannit**“. (Auch eine linksdrehende und eine inactive Modification sind bekannt: **l-** und **i-Mannit**; siehe Mannonsäure.) Sm.-P. 166°. Geht beim Erhitzen in Anhydride (Mannitan, $C_6 H_{12} O_5$, und Mannid, $C_6 H_{10} O_4$) über, ist aber im Vacuum unzersetzt flüchtig. Vorsichtige Oxydation führt zunächst in die entsprechende optische Modification der Fructose (B. 19, 911) und Mannose (s. d.) über. Salpetersäure oxydirt zu Zuckersäure (s. d.); Jodwasserstoff reducirt zu secundärem Hexyljodid (S. 75).

Der Salpetersäureester, $C_6 H_8 (O \cdot NO_2)_6$, **Nitromannit**, bildet glänzende Nadeln und ist explodirbar. Das **Acetat**, $C_6 H_8 (O \cdot C_2 H_3 O)_6$, entsteht durch Essigsäureanhydrid.

Dulcit, *Melampyrin*, $C_6 H_8 (OH)_6$, stereoisomer mit Mannit und gleichfalls in der Natur weit verbreitet, so in *Melampyrum*- und *Evo-*

nymusarten; in der Dulcitemanna (Madagascar) etc. Entsteht aus Milchzucker und den Galactosen durch Natriumamalgam. Grosse monokline Prismen. Salpetersäure oxydirt zu Schleimsäure (s. diese). Jodwasserstoff reducirt Dulcit zu demselben Hexyljodid wie den Mannit. Dulcit ist optisch inactiv, in Folge des symmetrischen Aufbaues des Molecüles (wie inactive Weinsäure, s. d.). B. 24, 528; 25, 1248, 2564.

Sorbit, $C_6H_8(OH)_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Stereoisomer mit Mannit. In den Vogelbeeren enthalten. Entsteht durch Reduction der d-Glucose wie (neben d-Mannit) des d-Fruchtzuckers. Farblose Krystalle. Liefert bei gemässiger Oxydation d-Glucose. Auf Zusatz von Borax schwach rechtsdrehend. Aus l-Gulose ist auch der l-Sorbit erhalten worden.

Weitere Isomere: **Talit** (B. 27, 1524); **Idit** (B. 28, 1973). — Zur Isolirung der Hexite dient meist die Benzalverbindung (B. 27, 3205).

Homolog ist der **Rhamnohexit**, $C_6H_7(OH)_6(CH_3)$. Vgl. B. 23, 3102.

4. Sieben- bis neunwerthige Alkohole sind:

Perseit, *Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$, welcher aus den Samen von *Laurus Persea* gewonnen wird und feine Nadeln bildet. Er ist synthetisch dargestellt worden (E. Fischer, B. 23, 930); desgl. folgende:

Glucuheptit, **Volemit** (beide $C_7H_{16}O_7$); **Mannoctit**, **Glucocit** (beide $C_8H_{18}O_8$); **Glucononit** ($C_9H_{20}O_9$).

Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole.

So wie die einwerthigen Alkohole durch Oxydation, falls sie primär sind, in Aldehyde und Säuren, falls sie secundär sind, in Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül übergehen, so leiten sich von den mehrwerthigen Alkoholen durch Oxydation *mehrwertige Aldehyde, Ketone und mehrbasische Säuren* ab. So giebt das Glycol durch Oxydation den Aldehyd CHO-CHO, das Glyoxal, welches als ein „zweiwerthiger“ Aldehyd oder „Dialdehyd“ zu bezeichnen ist; ein zweiwerthiges Keton oder „Diketon“ ist das Diacetyl, $CH_3-CO-CO-CH_3$ (s. u.), eine zweibasische Säure die Oxalsäure, COOH-COOH. Derartige zwei- und mehrwerthige Verbindungen stehen zu den einwerthigen in genau demselben Verhältniss, wie die mehrwerthigen Alkohole zu den einwerthigen.

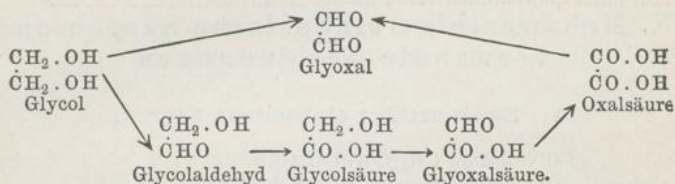
Durch Oxydation mehrwerthiger Alkohole entstehen aber nicht nur (resp. können entstanden gedacht werden) Aldehyde, Ketone und Säuren, sondern auch *zahlreiche Verbindungen, welche*

eine chemische Doppelnatur besitzen, insofern als sie in sich die Eigenschaften mehrerer dieser Körperclassen gleichzeitig vereinigen. Es sind dies die Aldehydalkohole, welche gleichzeitig Alkohol und Aldehyd sind, die Ketonalkohole (gleichzeitig Alkohol und Keton), Alkoholsäuren (gleichzeitig Alkohol und Säure), Aldehydsäuren, Ketonensäuren und Ketonaldehyde.

Eine Aldehydsäure z. B. vermag also einerseits als Säure Salze, Ester, Amide zu bilden, welchen die typischen Ester- etc. -Eigenschaften zukommen, andererseits als Aldehyd ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, mit Natriumbisulfit sich zu verbinden, mit Hydroxylamin zu reagiren etc.

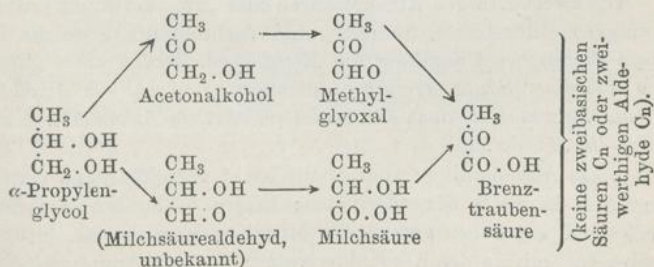
Uebersicht der Oxydationsproducte

a) Der zweiwerthigen diprimären Alkohole:



Mögliche Producte: zweiwerthige Aldehyde, zweibasische Säuren, Alkoholaldehyde, Alkoholsäuren, Aldehydsäuren.

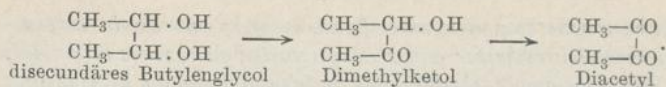
b) Der zweiwerthigen primär-secundären Alkohole:



Mögliche Producte: Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Ketonaldehyde, Alkoholsäuren, Ketonensäuren.

c) Der zweiwerthigen disecundären Alkohole: Ketonalkohole, Diketone (keine zweibasischen Säuren oder Alkoholsäuren C_n):

214 IX. Mehrwerthige einbasische Säuren.



- d) Der anderen zweiwerthigen Alkohole: leicht abzuleiten.
 e) Die drei- und höherwerthigen Alkohole vermögen durch Oxydation die verschiedensten Producte, zumal höherwerthige Ketonalkohole, Alkoholsäuren, Ketonsäuren und mehrbasische Säuren zu liefern.

Demnach sind im Folgenden zu besprechen: die Aldehydalkohole, die Ketonalkohole, die mehrwerthigen Aldehyde und Ketone, die einbasischen Alkoholsäuren, Aldehydsäuren und Ketonsäuren, und die mehrbasischen Säuren.

Die wichtigsten unter diesen Verbindungen sind die mehrbasischen Säuren, die Ketonsäuren und die Alkoholsäuren; letztere seien aus Zweckmässigkeitsgründen vorangestellt.

IX. Mehrwerthige einbasische Säuren und verwandte Verbindungen.

A. Zweiwerthige einbasische Säuren.

Glycolsäure $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxypropionsäuren $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxybuttersäuren $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxyvaleriansäuren $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxycaprönsäuren $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$, etc.

Die zweiwerthigen Alkoholsäuren oder „zweiwerthigen (zweiatomigen) einbasischen Säuren“ sind Verbindungen, welche in ihrem chemischen Charakter die Eigenthümlichkeiten eines Alkohols und einer Säure vereinigen, demgemäss sowohl als Alkohole wie als Säuren und auch als beides gleichzeitig Abkömmlinge zu bilden im Stande sind.

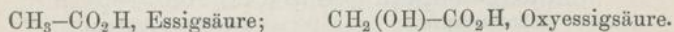
Diese Abkömmlinge sind theils leicht verseifbar und correspondiren dann den Säurederivaten: Estern, Chloriden, Amiden, theils sind sie gegen verseifende Mittel (relativ) beständig und entsprechen mithin den Alkoholderivaten: Aethern, Aminbasen etc. (siehe Tabelle S. 219).

Die Anfangsglieder der Reihe zweiwerthiger einbasischer Säuren, gleichzeitig die wichtigsten: die Glycolsäure und die Milchsäuren, sind dickflüssige Syrupe, welche im Exsiccator kry-

stallinisch erstarren und sich leicht unter Wasserabspaltung in Anhydride umwandeln.

Sie sind beim Erhitzen nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser, meist auch in Alkohol und Aether, sind sie leicht löslich.

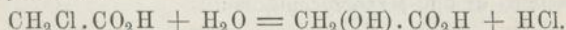
Man nennt sie *zweierthig*, da sie durch Oxydation der zweierthigen Alkohole entstehen können und nach der Theorie zwei Hydroxyle enthalten. Als Säuren sind sie *einbasisch*. Man nennt sie auch vielfach *Oxysäuren*, *Oxyfettsäuren*, da sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl, mithin in analoger Weise wie die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen ableiten:



Man kann sie auch als *Carbonsäuren der einwerthigen Alkohole* betrachten, z. B. Milchsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, als Aethylalkoholcarbonsäure.

Bildung. 1. Durch gemässigte *Oxydation* der Glycole.

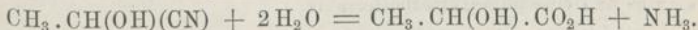
2. Aus den *Monohalogen-Fettsäuren* durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl. So entsteht aus Monochloressigsäure die Glycolsäure:



Je nach Stellung des Halogens zum Carboxyl zeigt diese Reaction verschiedenen Verlauf (s. S. 180).

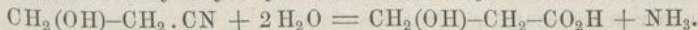
Auch aus *ungesättigten Säuren* sind durch Kochen mit Natronlauge unter Anlagerung der Elemente des Wassers Oxysäuren erhalten worden.

3. Aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren *Aldehyden* und *Ketonen* durch Darstellung ihrer *Cyanwasserstoffverbindungen* (S. 142 und 151) und Verseifung der letzteren. So entsteht aus dem Aldehyd Aethylidencyanhydrin und daraus Milchsäure:



Da die Aldehyde und Ketone aus den betreffenden Alkoholen leicht zugänglich sind, so hat man in dieser Reaction ein Mittel, aus den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OH})$ die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$ darzustellen, d. h. in sie ein Carboxyl an Stelle von Wasserstoff einzuführen (wichtige Synthese).

4. Aus den *Glycolcyanhydrinen* durch Verseifung; so entsteht aus Aethylencyanhydrin (S. 201) Aethylenmilchsäure:

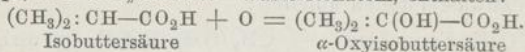


Da die Cyanhydrine leicht aus den Glycolen erhalten werden können, so repräsentirt diese Bildung der Oxysäuren einen Austausch eines Hydroxyls der Glycole gegen Carboxyl und ist analog der Bildung der Essigsäure aus Methylalkohol.

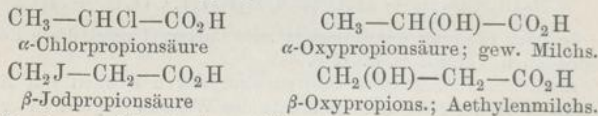
5. Durch Reduction von Aldehydsäuren und Ketonensäuren (z. B. Milchsäure aus Brenztraubensäure, S. 222). Diese Reaction entspricht der Bildung der Alkohole aus Aldehyden oder Ketonen durch Reduction.

6. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Aminosäuren* (siehe Glycocoll). Dies ist eine der Bildung von Alkoholen aus Aminen correspondirende Reaction.

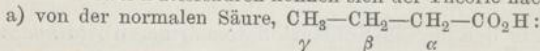
7. Durch *directe Oxydation* (Hydroxylierung) entstehen Oxysäuren aus Fettsäuren gleichen Kohlenstoffatomgehalts, wenn diese eine CH-gruppe, d. i. ein „*tertiäres*“ Wasserstoffatom, enthalten:



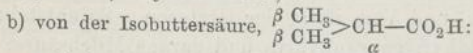
Constitution und Isomerien. Als Oxyverbindungen der Fettsäuren können die Säuren der vorliegenden Reihe stets in gleich vielen isomeren Modificationen existiren, wie die Monohalogensubstitutionsproducte derselben. So giebt es eine Glycolsäure, analog der einen Monochloressigsäure, aber schon die Milchsäure ist in zwei isomeren Formen denkbar, welche beide existiren und der α- und β-Chlorpropionsäure (S. 178) entsprechen: α- und β-Oxypropionsäure:



Von den zwei Buttersäuren können sich der Theorie nach ableiten:



eine α-, β- und γ-Oxybuttersäure;



eine α- und eine β-Oxyisobuttersäure.

Die Constitution dieser Oxysäuren erschliesst sich oft schon aus ihrer Bildung. So zeigt die Bildung der gewöhnlichen Milchsäure nach 3. aus Aldehyd, CH_3-CHO , dass sie die Gruppe $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$, „Aethyliden“, enthält; sie heisst daher auch „*Aethylidenmilchsäure*“. Hingegen ist die Bildung der β-Oxypropionsäure nach 4. aus Glycol mittelst des Glycolcyanhydrins ein Beweis dafür, dass sie die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, „Aethylen“, enthält; daher der Name „*Aethylenmilchsäure*“.

Auch das Verhalten der Oxyssäuren giebt meist über ihre Constitution Aufschluss. Lassen sie sich z. B. zu zweibasischen Säuren (die zwei Carboxyle enthalten) oxydiren, so müssen sie eine primäre Alkoholgruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, enthalten, da nur eine solche durch Oxydation neues Carboxyl liefert. Die Aethylenmilchsäure ist also eine „primäre“ Alkoholsäure. Ihr Isomeres, die Aethylidenmilchsäure, ist analog eine „secundäre“ Alkoholsäure, während die α -Oxyisobuttersäure (s. oben) eine „tertiäre“ Alkoholsäure ist, d. h. Säure und tertiärer Alkohol gleichzeitig.

Verhalten. 1. Der chemische Doppelcharakter der Oxyssäuren wird bei der Glycolsäure näher erläutert werden. Als Säuren bilden sie Salze, Ester, Amide; als Alkohole Aether, Amine etc. Unter diesen Derivaten verdienen besonderes Interesse die alkoholischen Amine der Säuren, die sogenannten *Aminosäuren* oder *Amidosäuren*. Siehe Glycocoll, S. 219.

2. Die Oxyssäuren bilden verschiedene Arten von *Anhydriden* (s. S. 219), nämlich a) als Alkohole; b) ein Molecül als Alkohol bildet mit einem zweiten Molecül als Säure unter Wasseraustritt einen Ester; c) eine solche Esterbildung geht zum zweiten Male vor sich; d) ein Molecül verliert Wasser unter Bildung eines inneren Anhydrids (Esters), eines sogenannten *Lactons* (s. S. 225).

3. Oxydationsproducte s. S. 213 und im speciellen Theil.

4. So wie die Alkohole durch Wasserabspaltung in Olefine, so können manche (besonders die β -) Oxyssäuren analog in ungesättigte einbasische Säuren übergehen (siehe Hydracylsäure, S. 224).

5. Durch Halogen tritt nicht Substitution, sondern Oxydation ein.

6. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet die zugehörigen *Fettsäuren* (so wie Alkohole durch Jodwasserstoff in Kohlenwasserstoffe übergehen).

7. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure tritt bei den α -Oxyssäuren Abspaltung von Ameisensäure und Rückbildung des nach Bildungsweise 3. zu Grunde liegenden Aldehyds oder Ketons ein. Die β -Oxyssäuren hingegen zerfallen dabei — wie auch beim Erhitzen für sich — in Wasser und Säuren der Acrylsäurereihe. Auch unterscheiden sich die α -, β -, γ - etc. -Oxyssäuren durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Anhydride (Lactone, s. u.) bilden.

Glycolsäure, Oxyessigsäure.

Glycolsäure (Aethanolsäure), $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (*Strecker* 1848). *Vorkommen*: in den unreifen Weintrauben, den Blättern des wilden Weins etc.

Bildung (s. a. S. 215). 1. Durch Oxydation des Glycols mit verdünnter Salpetersäure (*Wurtz*).

2. Durch Oxydation des Alkohols mittelst verdünnter Salpetersäure (*Debus*), neben Glyoxal und Glyoxalsäure; ferner bei der Oxydation von Glucosen durch Silberoxyd (*Ann.* 205, 193).

3. Durch Reduction der Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure.

4. Aus Formaldehyd synthetisch nach Bildungsweise 3, S. 215.

5. *Darstellung* aus Monochloressigsäure nach S. 215, schon beim Kochen mit Wasser (*A.* 200, 76; *B.* 26, R. 606).

Eigenschaften. Farblose, luftbeständige Nadeln oder Blätter, in Wasser sehr leicht löslich, auch in Alkohol und Aether. Sm.-P. 80°. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Die Alkalisalze sind zerfliesslich, das Calciumsalz in Wasser schwer löslich, desgleichen das blaue Kupfersalz.

Derivate (s. Tab. S. 219). Die Glycolsäure bildet als Säure Salze, Ester, z. B. Glycolsäureäthylester, ein Chlorid, Glycolsäurechlorid, und ein Amid, Glycolamid, welche alle leicht, zum Theil schon beim Erwärmen mit Wasser, verseift werden. Diese Derivate haben alle noch Alkoholcharakter. Bildet hingegen die Glycolsäure als Alkohol Derivate, so vereinigen sich umgekehrt in diesen die Eigenschaften der bezüglichen Alkohol-derivate mit denen einer Säure, da alsdann das alkoholische Hydroxyl der Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ in Reaction tritt, während die Carboxylgruppe unverändert bleibt. Solche Derivate sind entweder Aether, wie die Aethylglycolsäure (s. Tab.), oder z. B. Amine, wie das Glycocoll, und als Alkoholderivate nicht verseifbar; oder es sind Ester des „Alkohols Glycolsäure“, z. B. Acetylglycolsäure, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})-\text{CO}_2\text{H}$, oder Monochloressigsäure (= Salzsäureester der Glycolsäure), und dann natürlich verseifbar. Diese letzteren Verbindungen haben noch Säurecharakter und bilden daher ihrerseits wieder Ester, Chloride, Amide, welche stets durch Verseifung leicht in sie zurückverwandelt werden. — Eine Uebersicht über die wichtigsten Derivate der Glycolsäure bietet die folgende Tabelle:

Säurederivate	Alkoholderivate	Gemischte Derivate
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{ONa}$, Glycolsäures Natron.		$\text{CH}_2(\text{ONa})-\text{CO} \cdot \text{O Na}$, Dinatriumglycolat, zerf. durch Wasser in neutr. Salz u. Aetznatron.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Glycolsäureäthyl- ester. Flüss., S.-P. 160°.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Aethylglycolsäure. Flüss., S.-P. 206°.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Aethylglycolsäureäthyl- ester. Flüss., S.-P. 152°.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{Cl}$, Glycolsäurechlorid. Oel, nicht unzersetzt flüchtig.	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Monochloressigsäure.	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COCl}$, Monochloracetylchlorid. Flüss., S.-P. 120°, stechend riechend.
$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, Glycolamid. Kryst., Sm.-P. 120°; keine Salze mit Basen.	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO} \cdot \text{OH}$, Glycoll, (s. u.) kryst., Sm.-P. 236°. Salze mit Basen und Säuren.	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO}(\text{NH}_2)$, Glycocolamid. Kryst.

Zu den Verbindungen der zweiten Verticalreihe gehört auch z. B. die **Thioglycolsäure** (1-Aethanthiol-2-säure), $\text{CH}_2(\text{SH})-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (gleichzeitig Säure und Mercaptan), zu jenen der dritten gemischte Verbindungen, wie $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (s. Glycoll). Wie leicht einzusehen, sind die neben einander stehenden Derivate der ersten und zweiten Verticalreihe stets einander isomer.

Anhydride der Glycolsäure. 1. **Diglycolsäure**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, gleich $\text{O}(\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{OH})_2$, Alkoholanhydrid. Aus Monochloressigsäure z. B. beim Kochen mit Aetzkalk zu erhalten. Grosse rhombische Prismen. Wird als Alkoholäther beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, hingegen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120°. Zweibasische Säure, welche als solche wieder ein Anhydrid giebt, das

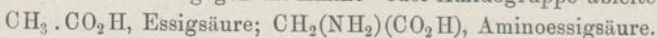
2. **Diglycolsäureanhydrid**, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{O}(\text{CH}_2-\text{CO})_2\text{O}$ (gleichzeitig Alkohol- und Säureanhydrid; isomer mit 4).

3. **Glycolsäureanhydrid**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{CH}_2(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{O}(\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{OH})$, Esteranhydrid, entsteht beim Erhitzen der Glycolsäure auf 100°. Beim Kochen mit Wasser wieder zu hydratisiren.

4. **Glycolid**, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ (zweites Ester-säureanhydrid), isomer mit 2 (und mit Fumarsäure), entsteht beim Destilliren von bromessigsäurem Natrium im Vacuum. Glänzende Blätter, Sm.-P. 87°; hydratisirbar, polymerisirbar zu **Polyglycolid**.

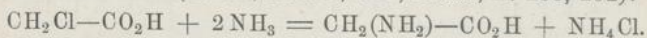
Glycoll (Aminoäthansäure), *Glycin*, *Amidoessigsäure*, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CO} \cdot \text{OH}$ (Braconnot 1820). Ist der einfachste Repräsentant der wichtigen Classe der „Aminosäuren“ (früher

„Amidosäuren“), welche so genannt werden, weil sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms des Kohlenwasserstoffradicals gegen die Amino- oder Amidogruppe ableiten:



Seine Bildungsweisen schliessen zugleich diejenigen der anderen Aminosäuren ein.

Bildung. 1. Aus Monochloressigsäure durch concentrirtes Ammoniak (*Heintz*, A. 122, 261; *Kraut*, A. 266, 292):



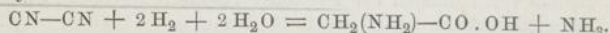
Daneben entstehen Di- und Triglycolamidsäure, $\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_2$, und $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_3$.

2. Beim Kochen von Leim mit Alkalien oder Säuren.

3. Bei der Spaltung der Hippursäure (Benzoylglycocoll, s. d.) durch Salzsäure, neben Benzoësäure.

4. Bei analoger Spaltung der Glycocholsäure (s. d.), neben Cholsäure.

5. Aus Cyankohlensäureäther durch nascirenden Wasserstoff, und aus Cyan durch Jodwasserstoff:



6. Aus Isonitrosfettsäuren durch Reduction, s. S. 181.

7. Homologe des Glycocolls entstehen durch Behandeln des Aethylidencyanhydrins etc. mit Ammoniak, oder der Aldehydammoniate mit Cyanwasserstoff; die hierdurch zuerst gebildeten Aminocyanide, z. B. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{CN})$, werden durch Kochen mit Salzsäure zu Aminosäuren verseift.

Eigenschaften. Das Glycocoll bildet farblose, grosse rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen, die in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind. Sie schmecken süsslich, daher der Name „Leimzucker“ oder Glycocoll ($\gamma\lambda\upsilon\kappa\upsilon\varsigma$, süss, $\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha$, Leim). Schmilzt bei 236° unter starker Zersetzung.

Verhalten. Das Glycocoll, wie alle Aminosäuren, vereinigt in sich die Eigenschaften eines alkoholischen (nicht verseifbaren) Amins und einer Säure. Es kann als carboxylirtes Methylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$, aufgefasst werden. Es bildet daher sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, von denen das Kupfersalz [Glycocollkupfer, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, blaue Nadeln] charakteristisch ist (erhalten durch Auflösen von Kupferoxyd in Glycocolllösung). Auch die meisten anderen Aminosäuren bilden derartige charakteristische Kupfersalze, die zu ihrer Abscheidung

dienen. Auch mit Salzen geht Glycocoll Verbindungen ein; als Säure bildet es einen Aethylester (der in Folge der Amidogruppe wieder ein Chlorhydrat giebt), ein Amid (s. Tab. S. 219) u. s. f. Durch Erhitzen mit Baryt wird es in Methylamin und Kohlensäure, durch salpetrige Säure in Glycolsäure übergeführt. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rothe Färbung.

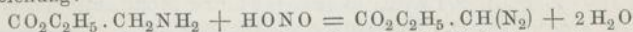
Constitution. Im freien Glycocoll dürfte ein inneres Salz vorliegen, entsprechend der Formel $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ (s. Betaïn).

Alkylderivate des Glycocolls, alle synthetisch dargestellt, sind:

Methylglycocoll	Trimethylglycocoll	Acetylglycocoll
$\text{CH}_2\text{—NH}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_2\text{—N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2\text{—NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$
$\text{CO} \cdot \text{OH}$	$\text{CO} \cdot \text{O}$	$\text{CO} \cdot \text{OH}$
Sarkosin	Betaïn	Acetursäure
(Spaltungsprod. des Kreatins u. Caffeïns)	(in d. Runkelrübe, verwandt m. Cholin)	u. s. f.

Von den Amidosäuren leiten sich theoretisch durch Ersatz eines Wasserstoffs der Amidogruppe durch Hydroxyl ferner die „*Amidoxylsäuren*“ ab, B. 26, 1545; 28, 2300.

Aus Glycocollester entsteht durch salpetrige Säure nach der Gleichung:



Diazoessigäthylester, ein gelbes Oel, S.-P. 141° von äusserster Reactionsfähigkeit, wobei meist unter Stickstoffentwicklung zwei einwerthige Atome oder Gruppen eintreten; so liefert Jod: $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHJ}_2$, Salzsäure: $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Wasser: $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Hieraus folgt

die Constitution $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right.$. Diazoessigester hat zur Synthese des Pyrazols (s. d.), sowie durch eine complicirtere Reaction zum **Hydrazin**, **Diamid**, $\text{H}_2\text{N—NH}_2$, bezw. dessen Hydrat geführt; mittelst des letzteren wurde die merkwürdige **Stickwasserstoffsäure**, N_3H , zuerst dargestellt (Curtius, J. pr. Ch. (2) 38, 396; B. 29, 759); s. a. u. Amidoguanidin.

Milchsäuren, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$, = $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$.

(Wislicenus, Ann. 128, 1; 166, 3; 167, 302, 346.)

Der Theorie nach (S. 216) können zwei structurisomere Milchsäuren existiren: die α - und die β -Oxypropionsäure oder Aethyliden- und Aethylenmilchsäure; beide sind bekannt.

Bildungsweisen: s. umstehende Tabelle.

Die Untersuchung der Milchsäuren und die Erkenntniss ihrer zweiwerthig-einbasischen Natur (früher wurden sie für zweibasisch gehalten) haben viel zur Annahme der Theorie der Atomverketzung beigetragen.

von den
Kohlen-
bleiten:
säure.
en der

concen-
92):

H₄Cl.

säure,

en.

glycocoll,

, neben

stoff, und

H₃.

eln des

dammo-

Amino-

it Salz-

rhom-

Alkohol

er der

Leim).

reinhgt

fbaren)

ylamin,

sowohl

fersalz

[Nadeln]

xyd in

bilden

eidung

Bildungsweisen: (zu S. 221)	der Aethyliden- milchsäure	der Aethylenmilch- säure
1. Durch gemässigte } Oxydation des	α -Propylenglycols $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{(OH)}$	β -Propylenglycols $\text{CH}_2\text{(OH)—CH}_2\text{—CH}_2\text{(OH)}$
2. Durch Austausch } von Halogen gegen Hydroxyl aus	α -Chlorpropionsäure $\text{CH}_3\text{—CHCl—CO.OH}$	β -Jodpropionsäure $\text{CH}_2\text{J—CH}_2\text{—CO.OH}$
3. Durch Verseifung } (S. 215) des	Aldehydcyanhydrins $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CN}$	Aethylencyanhydrins $\text{CH}_2\text{(OH)—CH}_2\text{—CN}$
4. Durch Einwirkung } von N_2O_3 auf	Alanin $\text{CH}_3\text{—CH(NH}_2\text{)—CO.OH}$	
5. Durch Reduction } der	Brenztraubensäure $\text{CH}_3\text{—CO—CO.OH}$	
6. Durch	Milchsäuregährung des Zuckers etc.	

Von der Aethylidenmilchsäure können, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, nach der Theorie von *Le Bel* und *van't Hoff* (S. 40) zwei stereoisomere Modificationen auftreten, eine links- (l-) und eine rechts-(d-)drehende, durch deren Vermischung eine dritte, optisch inactive (i- oder dl-) Form hervor geht. Die beiden letzteren sind schon lange bekannt; neuerdings wurde auch die l-Milchsäure aufgefunden und dadurch die Theorie von Neuem bestätigt.

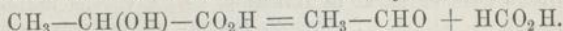
1. i-Aethylidenmilchsäure (2-Propanolsäure), gewöhnliche Gährungsmilchsäure, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CO}_2\text{H}$. Entdeckt von *Scheele*. Als Oxypropionsäure erkannt von *Kolbe*. Vorkommen im Opium, im Sauerkraut, im Magensaft.

Die *Darstellung* beruht auf der sogenannten Milchsäuregährung des Zuckers (Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker), sowie verwandter Substanzen (Gummi und Stärke), veranlasst durch die „*Milchsäurebacillen*“ (kurze Stäbchen, *Häpfe*). Die Gährung verläuft am besten bei 35 bis 45° und unter Zusatz von Kreide oder Zinkoxyd behufs Neutralisirung der gebildeten Säure. Die Säure wird dann z. B. aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Bei unreinem Aussaatmaterial (Käse z. B.) geht die gebildete Milchsäure durch andere Organismen später in Buttersäure über (S. 169).

Auch durch Erhitzen von Traubenzucker oder Rohrzucker mit Kalilauge (B. 15, 136) entsteht Milchsäure (ersterer steht zu ihr im Verhältniss scheinbarer Polymerie).

Die inactive Säure entsteht endlich durch Mischen gleicher Theile der beiden activen Modificationen. Bei Synthesen werden letztere zu gleichen Theilen gebildet, man erhält also die inactive Säure.

Eigenschaften. Sm.-P. 18°. Ist sehr hygroskopisch, bildet aber trotzdem merkwürdiger Weise beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator unter Wasserabgabe, noch bevor alles Lösungswasser entfernt ist, etwas (festes) Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$ (s. u.). Der so erhaltene, nicht krystallisirende Syrup liefert bei raschem Fractioniren im Vacuum die reine Säure. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt geht dieselbe theilweise in Lactid (s. u.) über, theilweise zerfällt sie in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Desgleichen zerfällt sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure:



Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht statt der letzteren Kohlenoxyd. Oxydation giebt Essigsäure und Kohlensäure; Bromwasserstoff führt in α -Brompropionsäure, Kochen mit Jodwasserstoff in Propionsäure selbst über.

Durch Krystallisation des Strychninsalzes (auch anderer Salze) wird die inactive in die activen Modificationen zerlegt. Desgleichen wird bei Aussaat von *Penicillium glaucum* in *i*-Milchsäure die *l*-Säure rascher assimiliert als die *d*-Säure und die inactive Säure somit rechtsdrehend (vgl. S. 39). Ueber eine umgekehrte Wirkung vgl. B. 26, R. 804.

Calciumlactat $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, mikroskopische, zu Warzen vereinigte, rhombische Nadeln. — *Zinklactat*, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, glänzende Nadeln. — *Ferrolactat*, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, hellgelbe Nadeln; wird wie das Zinksalz in der Medicin verwendet.

Die *Derivate* der Milchsäure sind denjenigen der Glycolsäure (s. Tab. S. 219) völlig analog. So entspricht die Aethylmilchsäure, $CH_3-CH(OC_2H_5)-CO_2H$, eine dicke, saure, fast unzersezt siedende¹⁾ Flüssigkeit, der Aethylglycolsäure; der Milchsäureäthylester (gleichfalls unzersezt destillirbar) dem Glycolsäureäthylester; das Lactamid (Milchsäureamid),



¹⁾ Durch Eintritt des Aethyls ist das Hydroxyl gewissermaassen in seiner Wirkung paralytirt; daher gleicht die Aethylmilchsäure weit mehr der Propionsäure als der Milchsäure.

Alanin, $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—CO.OH}$, dem Glycocoll. Das Alanin entsteht nach S. 220 aus Aldehydammoniak und Cyanwasserstoff und bildet harte Nadeln von süßlichem Geschmack.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Lactylchlorid, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CO.Cl}$ (S. 186), welches sich als Chlorid der α -Chlorpropionsäure mit Wasser zu letzterer und Salzsäure umsetzt. Die genannte Säure ist als Chlorwasserstoffester der Milchsäure aufzufassen.

Anhydride der Milchsäure: 1. **Lactylsäure**, Milchsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, analog Glycolsäureanhydrid, gelbe amorphe Masse; 2. **Lactid**, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, analog Glycolid, Tafeln, Sm.-P. 125°; 3. **Dimilchsäure**, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, alkoholisches Anhydrid, analog Diglycolsäure.

2. **d-Aethylidenmilchsäure**, *Fleisch- (Para-)milchsäure (Liebig)*; ist in der Fleischflüssigkeit und daher auch im Liebig'schen Fleischextract enthalten. Entsteht bei gewissen Gärungen. Ihre chemischen Eigenschaften sind fast vollkommen die gleichen, wie die der gewöhnlichen Milchsäure, z. B. die Fähigkeit, Lactid oder Aldehyd zu bilden; nur die Salze weichen etwas ab (Zinksalz: $+ 2\text{H}_2\text{O}$, viel leichter löslich; Calciumsalz: $+ 4\text{H}_2\text{O}$, schwerer löslich, als die entsprechenden gewöhnlichen Lactate).

3. **l-Aethylidenmilchsäure**, durch Rohrzuckerghärung mittelst der „*l-Milchsäurebacillen*“ erhalten (M. f. Ch. 11, 551).

4. **Aethylenmilchsäure (3-Propanolsäure)**, *Hydracrylsäure*, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CO.OH}$ (*Wislicenus*, A. 128, 1).

Syrupförmig. Enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Unterscheidet sich von der Milchsäure 1) durch ihr Verhalten bei der Oxydation, wobei sie Kohlensäure und Oxalsäure (nicht Essigsäure) liefert; 2) dadurch, dass sie beim Erhitzen keine Anhydride bildet, sondern in Wasser und Acrylsäure zerfällt: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CO.OH} = \text{CH}_2=\text{CH—COOH} + \text{H}_2\text{O}$, daher der Name Hydracrylsäure; 3) durch Löslichkeit und Krystallwassergehalt der Salze (*Zinksalz*: $+ 4\text{H}_2\text{O}$, in Wasser sehr leicht löslich; *Calciumsalz*: $+ 2\text{H}_2\text{O}$).

Oxybuttersäuren.

β -**Oxybuttersäure**, $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ (Syrup), ist verwandt mit Aldol (s. d.) und Acetessigsäure (s. d.). Eine optisch active (—) Modification ist im diabetischen Harn und im Blut enthalten.

γ -**Oxybuttersäure**, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$, ist nur in Salzen, nicht in freier Form existenzfähig (s. u. Butyrolacton).

α -**Oxyisobuttersäure**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{—CO}_2\text{H}$ (*Wurtz*), „Acetonsäure“, aus Acetoncyanhydrin (S. 151), ist in d- und l-Säure spaltbar.

Oxyvaleriansäuren.

Einzelne **Amidovaleriansäuren** sind synthetisch dargestellt, andere durch Spaltung von Eiweiss, von Coniin und von Piperidinderivaten erhalten, sowie im Ochsenpankreas aufgefunden worden.

Oxycapronsäuren.

Ein Derivat der α -Oxycapronsäure (Leucinsäure, *Strecker*) ist das **Leucin**, α -*Amidocapronsäure*, $\text{CH}_3\text{---}[\text{CH}_2]_3\text{---CH}(\text{NH}_2)\text{---CO}_2\text{H}$, welches zu dem Eiweiss (wie andere Aminosäuren) in näherer Beziehung steht und in altem Käse, vielfach im thierischen Organismus (Bauchspeicheldrüse), ferner in Wicken- und Kürbiskeimen etc. vorkommt. Es ist [neben Tyrosin (s. d.)] ein constantes Verdauungsproduct des Eiweisses im Dünndarm, sowie ein ständiges Fäulnisproduct der Eiweisskörper und entsteht aus letzteren durch Kochen mit Alkalien oder Säuren. Scheint auch synthetisch dargestellt zu sein. Es bildet fettig glänzende Blättchen. In chemischer Beziehung ist es dem Glycocoll sehr ähnlich; z. B. bildet es auch ein charakteristisches, schwer lösliches, blaues Kupfersalz. Das natürliche Leucin ist rechtsdrehend. Auch eine l- und eine i-Modification existiren (Const. B. 24, 669).

Oxystearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Entsteht durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure. Weisse Masse. Ihr Schwefelsäureester, $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2(\text{SO}_4\text{H})$, hat Bedeutung für die Türkischrothfärberei.

Ungesättigte zweiwerthige einbasische Säuren sind:

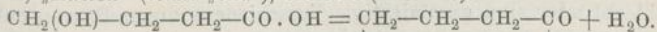
Ricinusölsäure, *Oxyölsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, deren Glycerinester das Ricinusöl bildet; krystallinische Masse, Sm.-P. 17°. Die sog. **Ricinusölschwefelsäure**, aus Ricinusöl durch Schwefelsäure erhalten, findet in der Türkischrothfärberei (s. Alizarin) ausgedehnte Verwendung.

Rapinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (aus Rüböl), isomer mit obiger.

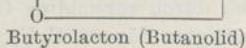
Ist das Hydroxyl von hierher gehörigen Säuren direct an eines der ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden, so entstehen Körper von wesentlich anderen Eigenschaften (s. Oxyacrylsäure, S. 231).

Anhang: Lactone.

Die γ -Oxysäuren sind in freier Form sehr unbeständig, so dass statt ihrer bei Zusatz einer Säure zu ihren Salzen ein inneres Anhydrid, „*Lacton*“ (o. N. „olid“), entsteht (s. S. 217).



γ -Oxybuttersäure



Butyrolacton (Butanolid)

Diese Lactone sind als intramoleculare Anhydride, und zwar als innere Ester zu betrachten; der saure Theil des Molecüls esterificirt gewissermaassen den Alkoholtheil desselben.

Die Lactone der γ -Oxysäuren („ γ -Lactone“) sind in Wasser, Alkohol und Aether meist leicht lösliche, neutrale Flüssigkeiten von schwach aromatischem Geruch, die unzersetzt destilliren. In Alkalien lösen sie sich zu den Salzen der entsprechenden Oxysäuren; mit Bromwasser-

Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

stoff bilden sie bromirte Fettsäuren; mit Ammoniak Aminosäuren oder Amide von γ -Oxysäuren (B. 23, R. 234).

Auch andere Lactone: δ -, β -, selten α -Lactone (B. 24, 4070), von δ -, β - resp. α -Oxysäuren, sind bekannt. Solche verschiedenen Lactone zeigen eigenthümliche Unterschiede in der Leichtigkeit der Bildung und in ihrer Beständigkeit; die γ -Lactone sind die beständigsten.

Bemerkenswerth ist die Bildung von γ -Lactonen durch Erwärmen der isomeren β - γ -ungesättigten Säuren, $C_n H_{2n-2} O_2$, mit Bromwasserstoff oder mässig concentrirter Schwefelsäure.

Näheres: *Fittig* (und *Schüler*), Ann. 208; 216; 255; 256; 268, 110; B. 27, 2668. Entstehung der *Oxetone* aus Lactonen A. 267, 186.

B. Drei- und höherwerthige einbasische Säuren.

So wie die Glycole durch Oxydation zunächst zweiwerthige einbasische Säuren liefern, welche den Charakter eines einwerthigen Alkohols und einer einbasischen Säure gleichzeitig besitzen, so werden auch die höherwerthigen Alkohole durch vorsichtige Oxydation zunächst in einbasische Säuren übergeführt, welche gleichzeitig noch den Charakter eines (zwei- etc. -werthigen) Alkohols besitzen: in drei- etc. -werthige einbasische Säuren. Dieselben entsprechen in ihrem Verhalten völlig der Milchsäure, nur sind sie als Alkohole mehrwerthig.

Die Oxydation beruht offenbar auf der Umwandlung einer $-CH_2.OH$ -gruppe in Carboxyl; folglich enthalten die entstehenden Säuren noch gleich viele Hydroxyle, wie die zu Grunde liegenden Alkohole; diese Zahl wird durch die Bezeichnung „drei-, vier- etc. werthige einbasische Säuren“ wiedergegeben. Die Anzahl der alkoholischen Hydroxyle ist wie bei den mehrwerthigen Alkoholen an der Zahl der durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid einführbaren Acetylgruppen zu erkennen.

So wie für die mehrwerthigen Alkohole gilt auch für die Alkoholsäuren die Regel, dass ihre Hydroxyle nur zu je einem an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Ihre Kohlenstoffatomkette ist dieselbe wie diejenige der Mutterverbindungen.

Die meisten hierhin gehörigen Verbindungen krystallisiren schlecht oder sind gummiartig. Verschiedene dieser Säuren entstehen auch durch vorsichtige Oxydation von Zuckerarten oder von ungesättigten Säuren, $C_n H_{2n-2} O_2$ (s. S. 175).

Durch Anhydridbildung geben manche Lactone

A. Dreiwerthige einbasische Säuren:

Glycerinsäure (Propandiolsäure), $C_2 H_3(OH)_2(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Glycerins. Syrupförmig. Optisch inactiv. Auch eine *d*-Modification ist bekannt.

Zugehörige alkoholische Amine sind **Serin**, $C_2H_3(OH)(NH_2)(CO_2H)$, welches sich beim Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure bildet, und **Lysin**, $C_2H_3(NH_2)_2(CO_2H)$, ein Spaltungsproduct des Caseins und Leims durch Salzsäure.

Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, entsteht durch vorsichtige Oxydation der Oelsäure, wie Glycerin aus Allylalkohol.

B. Vierwerthige einbasische Säuren:

Erythritsäure (Butantriolsäure), $C_3H_4(OH)_3(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Erythrits und der Fructose.

C. Fünfwerthige einbasische Säuren:

Pentonsäuren (Pentantetrolsäuren), $C_4H_5(OH)_4(CO_2H)$. Vier Stereoisomere sind bekannt: *Arabon-, Ribon-, Xylon- und Lyxonsäure*.

Arabonsäure, $C_4H_5(OH)_4(CO_2H)$, entsteht durch Oxydation von Arabinose und lässt sich durch Erhitzen mit Pyridin in die stereoisomere Ribonsäure umlagern. Vgl. B. 24, 4215; 29, 581.

Saccharinsäure (Hexantetrolsäure), $C_5H_7(OH)_4(CO_2H)$. Entsteht durch Einwirkung von Kalk auf Glucose und Fructose.

Isomere Verbindungen: **Iso- und Metasaccharinsäure** entstehen analog aus Milchzucker. Die Saccharinsäuren sind nur in Salzen bekannt und in Form ihrer krystallisirenden Lactone, $C_6H_{10}O_5$ (**Saccharin**, **Iso-, Meta-saccharin**). Vgl. B. 17, 1302; 18, 2514.

D. Sechs- und höherwerthige einbasische Säuren:

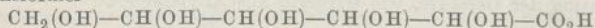
Hexonsäuren (Hexanpentolsäuren), $C_5H_6(OH)_5(CO_2H)$. Dieselben besitzen wegen ihrer engen Beziehungen zu den Zuckerarten besondere Bedeutung. Sie werden erhalten entweder aus den betr. Zuckerarten durch vorsichtige Oxydation, z. B. mit Bromwasser, oder durch Reduction der entsprechenden zwei-basischen Säuren (Zuckersäure etc., s. d.) oder endlich aus Pentosen (s. d.) durch Blausäureanlagerung, wie Milchsäure aus Aldehyd entsteht. Umgekehrt gehen die Hexonsäuren einerseits (soweit sie Lactone bilden) durch Reduction (der letzteren) mit Natriumamalgam wieder in Zucker, andererseits durch Oxydation mit Salpetersäure in die zugehörigen zweibasischen Säuren über.

Man hat die folgenden Beziehungen:

Mannonsäure	Mannose	Mannit
Gluconsäure	Glucose	} Sorbit
Gulonsäure	Gulose	
Galactonsäure	Galactose	} Dulcitol
Talonsäure	Talose	
Idonsäure	Idose	Idit

Die Hexonsäuren sind theilweise nur in Form ihrer Lactone bekannt. Zu ihrer Isolirung sind häufig ihre Phenylhydrazide (siehe Phenylhydrazin) geeignet.

Es hat sich gezeigt, dass diese Säuren alle die gleiche Constitutionsformel



besitzen und demnach structuridentisch sind. Ihre Verschiedenheit erklärt sich an der Hand der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms: sie sind stereoisomer, wie die entsprechenden Zuckerarten (s. d.). Soweit die letzteren nun wieder in jeweilig mehreren optisch verschiedenen Modificationen existiren, die man, je nachdem sie der rechts- oder linksdrehenden oder inactiven Glucose entsprechen, als d- oder l- oder i-Classen unterscheidet, so existiren auch die einzelnen Hexonsäuren (ausser Talonsäure) in mehreren derartigen Modificationen, welche man nach ihren genetischen Beziehungen zu jenen gleichfalls d-, l- und i-Verbindungen nennt. Theoretisch können im Ganzen 16 solche Stereoisomere existiren; die meisten derselben sind bekannt. Beim Uebergang der Hexonsäuren über die Hexosen in die zugehörigen Alkohole (Mannit etc.) vermindert sich die Zahl der Stereoisomeren, da ein asymmetrisches Kohlenstoffatom dabei symmetrisch wird. Analog ist auch bei der Ueberführung der Hexonsäuren in zweibasische Säuren eine solche Verminderung zu beobachten.

Einige Hexonsäuren gehen durch Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser zum Theil (Gleichgewichtszustand) in eine andere Säure der gleichen Classe über, z. B. d-Mannonsäure in d-Glucosäure; Galactonsäure in Talonsäure, und umgekehrt. Die inactiven Säuren können in die optisch activen Isomeren mittelst der Strychninsalze gespalten werden, z. B. i-Mannonsäure, i-Galactonsäure. Beim Mengen der wässerigen Lösungen der d- und l-Modificationen krystallisirt (nicht immer) die racemische Verbindung, die i-Modification aus (B. 25, 1025).

l-Glucosäure und l-Mannonsäure entstehen gleichzeitig aus Arabinose durch Blausäureanlagerung („Arabinosecarbonsäuren“); sie sind daher stereoisomer in Bezug auf das die Synthese vermittelnde Kohlenstoffatom.

Analog sind aus den Hexosen, Heptosen etc. (s. d.) eine Reihe von Alkoholsäuren dargestellt worden, z. B.:

Glucuheptonsäure, *Glucosecarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_6(\text{CO}_2\text{H})$,
Rhamnohexonsäure, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6(\text{CO}_2\text{H})$, aus Rhamnose etc.

C. Aldehydalkohole.

1. Glycolaldehyd (Aethanolal), $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CHO}$. Nur in Lösung bekannt. Reducirt Fehling's Lösung schon in der Kälte. B. 25, 2552.

Sein Amin ist der Aminoacetaldehyd (Aminoäthanal), $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (B. 26, 92); verwandt der Hydrazinoacetaldehyd, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (B. 27, 180), beide zunächst nur als salzsaure Salze bekannt und höchst reactionsfähig.

2. **Aldol**, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—CHO}$ (*Wurtz*), ist ein Condensationsproduct des Aldehyds (s. S. 142). Dickes, in Wasser leicht lösliches Oel.

Ein Derivat eines *Oxyvaleraldehyds* ist der δ -**Aminovaleraldehyd**, $\text{NH}_2\text{·CH}_2\text{·(CH}_2\text{)}_3\text{·CHO}$, aus Piperidin durch Wasserstoff-superoxyd entstehend und durch Reduction wieder in jenes überführbar (B. 26, 2992).

3. **Glycerinaldehyd**, $\text{CH}_2\text{(OH)—CH(OH)—CHO}$, entsteht durch Oxydation des Glycerins mit Brom und Soda. Nur in Lösung bekannt, reducirt stark; geht durch Condensation in Acrose (s. d.) über.

Auch die *Zuckerarten* (Glucosen, Pentosen etc.) gehören zu den Aldehydalkoholen bzw. Ketonalkoholen. Sie werden später in einem besonderen Abschnitt behandelt.

D. Ketonalkohole (Ketole).

Acetonalkohol (Propanolon), *Acetylcarbinol*, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{·OH}$. Farblose, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit, die bei 147° nicht ganz unzersetzt siedet. Zu erhalten aus Monohalogenaceton durch Baryumcarbonat; entsteht auch aus Traubenzucker durch schmelzendes Kali (B. 16, 837). Reducirt *Fehling'sche* Lösung schon in der Kälte.

Sein Amin ist das **Aminoaceton**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{·NH}_2$ (siehe S. 153), das als zerfließliches, stark reducirendes salzsaures Salz bekannt ist und leicht in Dimethylpyrazin (s. d.) übergeht.

Dimethylketol (2, 3-Butanolon), $\text{CH}_3\text{—CO—CH(OH)—CH}_3$, wird durch Reduction von Diacetyl (s. u.) dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom S.-P. 142° , mit Wasser mischbar, reducirt *Fehling'sche* Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Homolog sind **Acetopropylalkohol** (B. 22, 1196) und **Acetobutylalkohol** (B. 21, 735), ferner **Acetoisopropylalkohol**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_3$, welcher durch Condensation von Aldehyd mit Aceton (durch wässriges Alkali) entsteht [Fl., S.-P. 177°] und durch Wasserabspaltung in **Aethylidenaceton**, $\text{CH}_3\text{—CO—CH=CH—CH}_3$ [Fl., S.-P. 122°] übergeht.

E. Zweierthige Aldehyde.

Glyoxal (Aethandial), CHO—CHO (*Debus* 1856), entsteht aus Alkohol, besser Aldehyd durch gemässigte Oxydation. Weiße, zerfließliche Masse. Besitzt alle charakteristischen Aldehydeigenschaften; als zweierthiger Aldehyd vereinigt es sich mit zwei Moleculen Natriumbisulfit, und giebt ein Di-cyanhydrin.

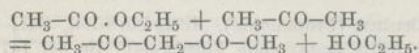
Durch concentrirtes Ammoniak entsteht *Imidazol* (s. d.).

F. Zweiwerthige Ketone.

Diacetyl (Butandion), α -Diketobutan, $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$. Entsteht aus Isonitrosomethylaceton, $\text{CH}_3\text{-C(NO-H)-CO-CH}_3$, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (unter Austausch der Oximgruppe gegen Sauerstoff). Bildet eine gelbgrüne Flüssigkeit, S.-P. 88° , deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen und ähnlich wie Chinon (s. d.) riechen (v. Pechmann, B. 20, 3162; 24, 3954; Fittig u. Schüler, A. 249, 182). Durch Reduction entsteht Dimethylketol (s. o.).

Homologe sind bekannt: vgl. B. 22, 2115.

Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, flüssig, S.-P. 137° , entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid, besser (vgl. B. 22, 1009) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigäther und Aceton (s. Acetessigestersynthese, S. 233):

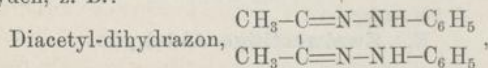


Acetonylaceton, γ -Diketoheptan, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$, entsteht (indirect) aus Monochloraceton und Acetessigester (B. 17, 2756); ferner aus Diacetbernsteinsäureester (B. 22, 168, 2100). Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 188° .

Vom δ -Diketoheptan, $\text{CH}_3\text{.CO.(CH}_2)_4\text{.CO.CH}_3$, sind bisher nur Derivate bekannt, s. Methylenebisacetessigester (S. 257).

Die angeführten Substanzen sind die einfachsten Repräsentanten der α -(1,2), β -(1,3), γ -(1,4) und δ -(1,5)Diketone, d. h. derjenigen Diketone, deren Carbonyl- (oder Keto-)gruppen (CO) benachbart (α -) oder durch ein Kohlenstoffatom (β -Stellung) etc. getrennt sind. (In entsprechender Weise können auch die Ketole als α -, β -, γ - etc. -Ketole classificirt werden.)

Als Diketone liefern sie z. B. Mono- und Dioxime, ferner Mono- und Dihydrazone. Derartige Dihydrazone, auch jene von Dialdehyden, z. B.:



bezeichnet man als „Osazone“, also z. B. Diacetyldihydraxon = Diacetyllosazon. Sie entstehen oft auch durch Einwirkung von Hydrazinen auf Ketonalkohole resp. Aldehydalkohole, unter gleichzeitiger Zufuhr eines Atoms Sauerstoff, und sind meist gelb gefärbt (vgl. die Phenylhydrazinverbindungen der Kohlenhydrate).

Die Diketone zeigen die mannigfachsten Condensationsverhältnisse. Die α -Diketone liefern durch Einwirkung von Alkali Benzolderivate (s. Chinon); die β -Diketone gehen leicht in Pyrazol- und Isoxazolderivate über (s. d.) und dienen zur Synthese von Chinolinderivaten; die γ -Diketone liefern Pyrrrol-, Furan- und Thiophenderivate (s. d.); die δ -Diketone endlich führen zu Pyridin- und Tetrahydrobenzolderivaten.

Die Constitution dieser Verbindungen ergibt sich meist direct aus ihren Bildungsweisen. Aehnlich, wie der Acetessigester (S. 233), reagiren indess auch die Diketone manchmal nach einer tautomeren Formel, z. B. Acetylaceton nach: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (A. 277, 59, 162).

G. Oxymethylenketone und Ketonaldehyde.

Oxymethylenaceton, $\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, ein Derivat des Vinylalkohols (s. S. 96), entsteht als Natriumsalz durch Einwirkung von Aceton auf Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat („Condensation“, analog der Bildung des Acetessigesters, s. S. 234). In freier Form ist es nur kurze Zeit existenzfähig und polymerisirt sich dann zu Triacetylbenzol (s. d.).

Wurde früher als Acetessigaldehyd, Aldehyd der Acetessigsäure (S. 236), $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, aufgefasst. B. 25, 1044; A. 281, 306.

Brenztraubenaldehyd, Methylglyoxal, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHO}$, entsteht aus Isonitrosoaceton, wie das Diacetyl (s. o.) aus Methylisonitrosoaceton.

H. Einbasische Aldehyd- und Oxymethylensäuren.

Glyoxalsäure (Aethanalsäure), Glyoxylsäure, $\text{CHO}-\text{CO}_2\text{H}$.

Vorkommen: In ganz grünen Früchten (Weinbeeren, Stachelbeeren etc.). Darstellbar z. B. aus Dichloressigsäure, $\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}$, durch Ueberhitzen mit Wasser. Rhombische Prismen, in Wasser leicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Säure wie die meisten Salze enthalten ein Molecül Wasser, was auf die Formel $\text{CH}(\text{OH})_2-\text{CO}_2\text{H}$ hinweist (analog Chloralhydrat, von dem sie durch Austausch von drei Atomen Chlor gegen ein Atom Sauerstoff und die Hydroxylgruppe ableitbar ist).

Glucuronsäure, $\text{CHO}-[\text{CH}(\text{OH})]_4-\text{CO}_2\text{H}$, bildet als Lacton farblose Krystalle, Sm.-P. circa 175° . Die Säure entsteht aus Zuckersäure mittelst Natriumamalgam.

β -Oxyacrylsäure, Oxymethylenessigsäure, $\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, entsteht als Ester durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäureester (siehe Acetessigestersynthese,

S. 234). Leicht condensirbar zu Trimesinsäure. Wurde früher als *Formylessigsäure*, $\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (Halbaldehyd der Malonsäure), betrachtet (vgl. B. 25, 1042).

I. Einbasische Ketonsäuren.

Ketonsäuren sind Verbindungen, welche gleichzeitig Säure- und Ketoneigenschaften besitzen, also ausser der Fähigkeit, Salze, Ester etc. zu bilden, auch noch im Stande sind, sich mit Natriumbisulfit zu vereinigen, mit Hydroxylamin Oxime zu bilden (s. S. 151), durch nascirenden Wasserstoff reducirt zu werden (zu secundären Alkoholsäuren) u. s. f. Die wichtigsten Glieder dieser Classe sind:

Brenztraubensäure, *Acetessigsäure* und *Lävulinsäure*
 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

Constitution und Nomenclatur. Die Ketonsäuren sind der Theorie nach charakterisirt durch Vorhandensein von Carbonyl und von — beiderseits an Kohlenstoff gebundenem — Carbonyl (CO). Man kann sie von den einbasischen Fettsäuren derart ableiten, dass man ein Wasserstoffatom ihres Radicals gegen ein Säureradical, R—CO (in obigen Fällen CH_3-CO , Acetyl) ersetzt, wie dies der Name Acetessigsäure zeigt. Die Lävulinsäure heisst hiernach β -Acetpropionsäure, die Brenztraubensäure Acetylameisensäure. Oder man leitet die Ketonsäuren von den Fettsäuren dadurch ab, dass man zwei Wasserstoffatome einer CH_2 -gruppe gegen ein Sauerstoffatom ersetzt.

Nach letzterem ist die Acetessigsäure z. B. als β -Ketobuttersäure (analog der Nomenclatur der Oxy Säuren S. 216) oder mit dem „o. N.“ (S. 27) als *Butanon-3-säure* zu bezeichnen.

Die *Constitution* der Ketonsäuren ist in der Regel leicht zu bestimmen, entweder durch die Art ihrer Synthese (s. unten) oder durch Ueberführung in die zugehörige Alkoholsäure (Oxy-säure) bekannter Constitution mittelst nascirenden Wasserstoffs (s. unten) u. s. f.

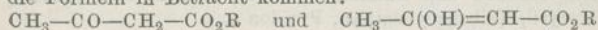
Constitution der γ -Ketonsäuren: B. 23, R. 396.

Da indessen die Formeln der Ketonsäuren isomer sind mit denjenigen der ungesättigten Alkoholsäuren, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$, und thatsächlich verschiedene Ketonsäuren, bezw. Derivate derselben, bei gewissen Reactionen sich wie ungesättigte Alkoholsäuren verhalten, so ist anzunehmen, dass die beiden Arten von Atomgruppierung leicht in einander übergehen, derart, dass die eine derselben die stabilere, die

andere die labilere (*Pseudof orm*) ist. Verbindungen, welche diese Erscheinung zeigen, nennt man „*tautomere*“.

Tautomerie ist also die Eigenschaft gewisser Verbindungen, bald nach der einen, bald nach der anderen von zwei isomeren Constitutionsformeln zu reagiren; (*Butlerow*, A. 189, 76; *Laar*, B. 18, 648; 19, 730; ferner B. 23, 1856; 27, 117, 672, 2395; v. *Pechmann*, B. 28, 877, 2362 etc.).

Ein typisches Beispiel dieser Art ist der Acetessigester, für welchen die Formeln in Betracht kommen:



(Ketonformel) Formel eines unges. Alkohols („Enol“formel).

Man hat früher angenommen, dass derartige Substanzen keine feste Structur besäßen, sondern dass ihre Atome zwischen den beiden Moleculargestaltungen hin und her oscillirten (stabile und labile Form). Diese Anschauung ist gegenwärtig nicht mehr aufrecht zu erhalten. Man betrachtet jetzt die Tautomerie als einen speciellen Fall der Isomerie. Gewöhnliche Isomere, wie Propyl- und Isopropyl-, Butyl- und Isobutylverbindungen sind nicht ohne weiteres in einander überführbar. Die labilen Isomeren oder Tautomeren sind dagegen einer gegenseitigen Umwandlung unter „*Bindungswechsel*“ („*Desmotropie*“) fähig [*Hantzsch* und *Herrmann*, B. 20, 2801; 21, 1754; *Baeyer*, A. 245, 189; *Förster*, B. 21, 1857], „isodynamische Umlagerung“ [*Armstrong*]. Zuweilen existiren beide möglichen Formen für sich (s. z. B. B. 29, 742), in der Regel jedoch nur die eine im freien Zustande, die andere (oder auch beide) dagegen in Derivaten. Beim Acetessigester selbst ist nur die Ketoform bekannt, von dieser leiten sich auch sämtliche in üblicher Weise (s. S. 237) alkylirten Derivate ab, wie z. B. Methyl-, Dimethylacetessigester u. s. w., indem das Alkyl R ein oder zwei H-Atome der CH_2 -Gruppe: $\text{CH}_3\text{.CO.CR'R''}. \text{CO.OR}$ ersetzt. Durch Eintritt negativer Radicale (s. S. 238) wird dagegen der Acetessigester „*enolisirt*“, man erhält Abkömmlinge des ungesättigten Alkohols, „*Enols*“ (vergl. „o. N.“), $\text{CH}_3\text{.C(OH)=CH.CO.OR}$. Wird z. B. Carbäthoxyl, (CO_2R), eingeführt (s. S. 238), so ersetzt dieses hauptsächlich ein H des Hydroxyls, indem Carbäthoxycrotonester, $\text{CH}_3\text{—C(O.CO.OR)=CH—CO.OR}$ gebildet wird.

Es ist bisher unentschieden, ob metallsubstituirte Derivate, z. B. der Natracetessigester, der Ketoform, oder, was wahrscheinlicher, der Enolform angehören.

Tautomerisationsfähig sind im Allgemeinen Körper, welche die Gruppe CH_2 oder CHR an zwei negative Gruppen gebunden enthalten, wodurch der Wasserstoff labil, „wanderungsfähig“, wird. Daher sind β - oder 1,3-Ketonsäuren, 1,3-Diketone etc. tautomerisationsfähig (Acetessigester, Acetylaceton u. s. w.), dagegen zeigen α - oder 1,2-Ketonsäuren und α -Diketone (Acetylameisensäure, $\text{CH}_3\text{.CO.CO.OH}$, Diacetyl, $\text{CH}_3\text{.CO.CO.CH}_3$), sowie γ - oder 1,4-Verbindungen (Lävulin säure, $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO.OR}$, Acetonylaceton, $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO.CH}_3$), welche die charakteristische 1,3-Gruppe $\text{CO.CH}_2\text{.CO}$ oder CO.CHR.CO nicht enthalten, die Erscheinung der Tautomerie nicht.

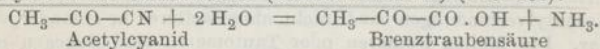
Die tautomerisirbaren Körper neigen um so mehr zur Enolisirung, je negativer die eingeführten Gruppen sind (*Claisen'scher Satz*, B. 25, 1763), wobei die Radicale Carbäthoxyl, Benzoyl, Acetyl, Aethoxalyl ($C_2H_5O.CO-CO-$) und Formyl eine ansteigend wirksame Reihe bilden. Eintritt von Alkylen begünstigt dagegen die Ketoform (*Brühl*, B. 27, 2378, *Perkin*, Journ. Chem. Soc. 1892, 800).

Tautomerie findet sich auch z. B. bei den Cyaniden und Cyanaten, Sulfoharnstoff, Amidon und Thiamidon einbas. Säuren; Phloroglucin, Isatin, Carbostyryl, Tribenzoylmethan, Pyridon u. a.

Ueber „functionelle“ und „virtuelle“ Tautomerie s. B. 28, 877. Vergl. auch J. pr. Chem. 51, 338; A. 286, 343; 287, 265.

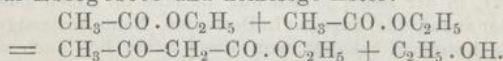
Neuerdings sind zum Studium dieser interessanten Erscheinungen ausser den chemischen Methoden (*Baeyer*, *Claisen*, *Michael*, *v. Pechmann* u. A.) auch die physikalischen benutzt worden (*Brühl*, *Perkin* a. a. O.).

Bildungsweisen. 1) α -Ketonsäuren entstehen durch Verseifen der Cyanide der Säureradicale (*Claisen-Shadwell*) (s. S. 186):

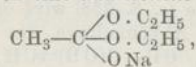


Diese Bildungsweise erschliesst die Constitution.

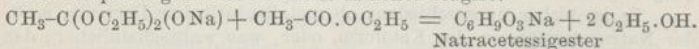
2) *Acetessigsäure* und andere β -Ketonsäuren entstehen in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigester und homologe Ester:



Nach *Claisen* und *Lowman* (B. 20, 651) wird durch das zugesetzte (bezw. secundär in geringer Menge entstehende) Natriumäthylat der Essigäther zunächst in eine *additionelle* Verbindung



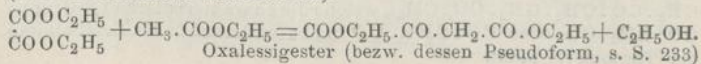
ein Derivat der Orthoessigsäure (S. 206), übergeführt (vergl. hierzu B. 26, 2730), welches dann mit einem weiteren Molecül Essigäther unter Abspaltung zweier Molecüle Alkohol reagirt:



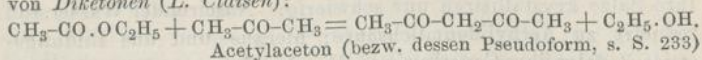
Es entsteht zunächst das Natriumsalz des Acetessigesters, aus welchem dann durch Essigsäure der Ester in Freiheit gesetzt wird.

Bei der Bildung des Acetessigesters wirkt nach Obigem ein Molecül Essigäther auf ein zweites ein. Durch Vermittelung von Natriumäthylat oder Natrium vollziehen sich nun manche Reactionen analoger Art, bei welchen die zwei auf einander reagirenden Molecüle Säureester verschieden sind (*W. Wislicenus*, A. 246, 306).

So treten Oxalester und Essigester zusammen zu Oxalessigester (siehe zweibasische Ketonsäuren):



Ferner wirken so Säureester leicht auf Ketone ein, unter Bildung von *Diketonen* (*L. Claisen*):



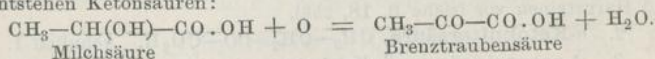
Bei Anwendung von Ameisensäureester (bezw. Orthoameisenester, B. 26, 2729) entstehen analog die den Ketonaldehyden structurisomeren Oxymethylenverbindungen (S. 231), mit Aceton z. B. Oxymethylenaceton:

$$\text{H-CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 = \text{CH(OH)=CH-CO-CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$$

Ameisensäureester Oxymethylenaceton

3) Höhere Homologe des Acetessigesters (β -Ketonsäuren) sind aus diesem leicht darstellbar durch Einwirkung von Natriumäthylat und Halogenalkylen (s. S. 237).

4) Durch vorsichtige Oxydation von secundären *Alkoholsäuren* entstehen Ketonsäuren:



5) Specielle Bildungsweisen s. f. S.

Verhalten (s. a. oben):

1) Während die α - und γ -Ketonsäuren beständige und zum Theil sogar destillirbare Flüssigkeiten sind, sind die β -Ketonsäuren in freier Form sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht in Kohlensäure und das entsprechende Keton.

2) Durch *Reduction* gehen die Ketonsäuren in secundäre *Alkoholsäuren* über; bei Verwendung von γ -Ketonsäuren entstehen statt der *Alkoholsäuren* durch Wasserabspaltung die γ -*Lactone*.

3) In den Estern der β -Ketonsäuren ist ein Wasserstoffatom leicht *ersetzbar gegen Metalle*; z. B. liefert der Acetessigester, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$, mit Natriumäthylat den *Natracetessigester*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NaO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$.

4) Synthese höherer β -Ketonsäuren und

5) Spaltung der β -Ketonsäuren unter Bildung von Ketonen oder von Säuren: siehe Acetessigester.

6) Die Ketonsäuren zeigen die verschiedenartigsten *Condensationsreactionen*; die β -Ketonsäuren z. B. liefern mit Anilin Chinolinderivate, mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate.

1. **Brenztraubensäure**, *Pyrotraubensäure*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, = $\text{CH}_3\text{-CO-CO}_2\text{H}$, ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, ziemlich unzersetzt bei 165 bis 170° siedende Flüssigkeit von Essigsäure- und Fleischextractgeruch. Unter 9° fest.

Bildung: 1. durch trockene Destillation von Weinsäure und Traubensäure (daher der Name); 2. durch Oxydation von Milchsäure mit Permanganat; 3. durch Verseifung von Acetylcyanid.

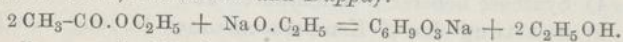
Die Brenztraubensäure ist sehr zur Polymerisation geneigt. Ihre Salze krystallisiren nur schwierig. Nascirender Wasserstoff reducirt zu Aethylidenmilchsäure; hieraus und aus Bildungsweise 3. folgt ihre Constitution. Die den Ketonen eigene Condensirbarkeit (S. 151) ist bei ihr in ausgeprägtem Maasse vorhanden; sie geht dadurch in Benzolderivate (B. 5, 956) oder bei Gegenwart von Ammoniak in Pyridinderivate über. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirt sie sich durch Vermittelung von Schwefelsäure wie Ketone (B. 14, 1595).

Als Brenztraubensäurederivat ist zu betrachten das **Cystin**, $C_6H_{12}N_2S_2O_4$, das Disulfid (s. Aethylidisulfid) des **Cysteins**, *Aminothiomiilchsäure*, $C_2H_3(NH_2)(SH)(CO_2H)$. Es kommt in Harnsedimenten und Harnsteinen vor (siehe B. 18, 258).

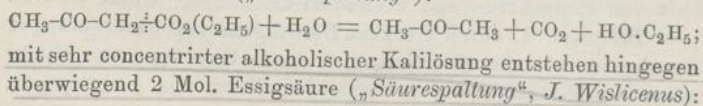
2. α -Ketobuttersäure, $CH_3-CH_2-CO-CO_2H$. Aehnlich 1.

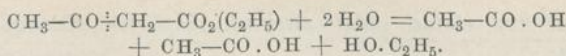
3. **Acetessigsäure**, β -Ketobuttersäure, $CH_3-CO-CH_2-CO_2H$. Die freie Säure bildet eine stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche schon beim Erwärmen in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Sie wird aus ihrem Aethylester (s. unten) durch vorsichtige Verseifung dargestellt (B. 15, 1326; 1871). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Das Natrium- oder Calciumsalz ist zuweilen im Harn enthalten (B. 16, 2314). — Man kann die Acetessigsäure auffassen als Acetoncarbonsäure, $C_3H_6O(CO_2H)$.

Ihr Aethylester, **Acetessigester**, $CH_3-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$, entsteht in Form seiner Natriumverbindung durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester (s. o.; *Geuther* 1863; *Frankland* und *Duppa*):



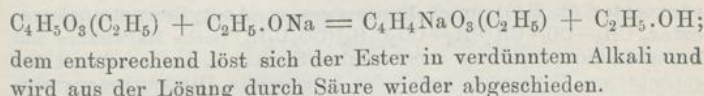
Der aus der Natriumverbindung durch Säurezusatz erhaltene Ester bildet eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 181° und neutraler Reaction. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violettroth. — Spaltet sich beim Kochen mit Alkali, und zwar liefern verdünntes, wässriges Alkali oder Barytwasser, auch verdünnte Schwefelsäure wesentlich Kohlensäure, Aceton und Alkohol („*Ketonspaltung*“):





Constitution. Dem freien Acetessigester wird, insbesondere zufolge des Vergleichs mit β -Oxyacrylester (S. 231), in welchem die Oxymethylengruppe, $-\text{C}(\text{OH})=$ nachgewiesen ist, die Ketonformel $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ zugeschrieben (B. 25, 1041, 1776). Seine Natriumverbindung wird hingegen vielfach von der Enolformel des β -Oxycrotonsäureesters, $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OH})=\text{CH-CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, abgeleitet (B. 27, 114). Vergl. oben S. 233.

Im Acetessigester ist ein Wasserstoffatom leicht gegen Metalle ersetzbar (Geuther; Conrad, Ann. 188, 269). Beim Eintragen von Natrium entsteht das Natriumsalz (unter Wasserstoffentwicklung), desgleichen beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat:



Der **Natracetessigester**, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$, bildet lange Nadeln oder eine mattglänzende, lockere, weisse Masse. Das **Kupfersalz** krystallisirt in hellgrünen Nadeln.

Alkylirte Acetessigsäuren. Durch Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl auf Natracetessigester wird ein Wasserstoffatom der CH_2 -gruppe des Esters leicht gegen das Alkyl ausgetauscht, unter gleichzeitiger Bildung von Halogenatrium. So entstehen z. B.:

Methylacetessigester, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$;
Aethylacetessigester u. s. f. Diese Verbindungen bilden dann wiederum Natriumderivate, und mit deren Hülfe lässt sich analog ein zweites Alkyl einführen. So entstehen z. B.:

Dimethylacetessigester, $\text{CH}_3\text{-CO-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$;
Aethylmethylacetessigester, $\text{CH}_3\text{-CO-C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$.

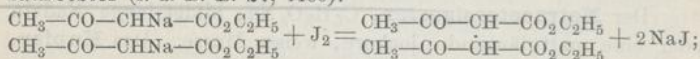
Diese Alkylacetessigester sind ihrer Muttersubstanz vollkommen ähnlich; auch sie können entweder „Ketonspaltung“ oder „Säurespaltung“ (s. o.; A. 190, 275) erleiden. Die eingetretenen Alkyle finden sich bei ersterer Spaltung in dem Acetonreste des Molecüls, bei letzterer in einem der beiden entstehenden Säuremolecüle; d. h. man erhält entweder Alkylaceton (Homologe des Acetons) oder Alkyllessigsäure (Homologe der Essigsäure). So hat man ein *ausgezeichnetes Verfahren zur*

Synthese von einfach oder zweifach alkylirten Ketonen oder Säuren:

1. $\text{CH}_3\text{-CO-CRR}'\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CH}_3\text{-CO-CHRR}' + \text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2;$
2. $\text{CH}_3\text{-CO}\ddot{\text{C}}\text{RR}'\text{-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5) + 2\text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CH}_3\text{-CO}\cdot\text{OH} + \text{CHRR}'\text{-CO}_2\text{H} + \text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5.$

(R, R' = Alkoholradicale. Man vergleiche *J. Wislicenus* und seine *Schüler*, Ann. 186, 161 ff.)

In analoger Weise kann man statt Alkyl Säureradicale in den Acetessigester einführen, wodurch die mannigfaltigsten Verbindungen entstehen; z. B. durch Acetylchlorid: **Diacetessigester**, $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{CH-CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ bezw. dessen Enolform (S. 233); durch Chlorkohlensäureester, $\text{Cl-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (s. d.): neben **Acetylmalonsäureester**, $(\text{CH}_3\text{-CO})\text{-CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, hauptsächlich der von der Pseudoform des Natriumacetessigesters sich ableitende **Carbäthoxycrotonsäureester** (S. 233); durch Bromessigester: **Acetylbernsteinsäureester**, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ (siehe Malonsäure und Bernsteinsäure; Synthese zweibasischer Säuren) u. s. f. — Durch Jod entsteht aus Natracetessigester der interessante **Diacetylbernsteinsäureester** (s. z. B. B. 27, 1155):



Formaldehyd und Acetessigester vereinigen sich bei Gegenwart einer Aminbase, z. B. Diäthylamin, zu Methylendisacetessigester (s. d.).

Chlor- und Dichloracetessigester (Austausch von Wasserstoff der Methylengruppe gegen Chlor) sind gleichfalls sehr reactionsfähig.

Die beiden Methylenwasserstoffatome sind ferner durch die Isonitrosogruppe (=N.OH, durch salpetrige Säure) und die Imidgruppe NH ersetzbar. Vergl. Ann. 226, 294; B. 28, 2683.

4. **Lävulinsäure**, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, = $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$. Blätterige Krystalle; Sm.-P. 33°; S.-P. 239°. Entsteht aus Rohrzucker, Fructose, Cellulose, Gummi, Stärke und anderen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Säuren (Ann. 175, 181; 206, 207), und ist auch synthetisch dargestellt. Constit. vgl. A. 256, 314. Findet beim Textildruck, zur Bereitung des Fiebermittels Antithermin etc. Verwendung.

5. γ -**Acetobuttersäure**, ein Spaltungsproduct des Dihydroresorcins, s. B. 28, 2348.

6. **Oxymenthylsäure**, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, aus Menthon: B. 29, 27.

X. Zweibasische Säuren.

Zweibasische Säuren sind solche, welche mit einwerthigen Basen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, desgleichen zwei Reihen von Estern, Chloriden, Amiden etc. zu bilden vermögen. Die zweibasischen Säuren im engeren Sinne sind

theoretisch durch das Vorhandensein zweier Carboxyle im Molecül charakterisirt.

Diese Säuren können entweder *reinen Säurecharakter* besitzen oder wieder *gleichzeitig* auch die *Eigenschaften* von *Alkoholen* entwickeln, wie die Milchsäure; sie enthalten im letzteren Falle noch alkoholische Hydroxyle. Man unterscheidet daher *zweiwerthige zweibasische* und *drei-, vier- etc. -werthige zweibasische Säuren*. Auch können dieselben wieder sowohl gesättigte wie ungesättigte Verbindungen sein.

Endlich können zweibasische Säuren auch gleichzeitig noch Aldehyde, Ketone und dergl. sein.

Die zweibasische Kohlensäure wird später für sich betrachtet.

A. Gesättigte zweiw. zweibas. Säuren, $C_nH_{2n-2}O_4$.

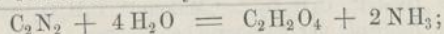
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$,	Adipins.	$C_6H_{10}O_4$,	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$,
Malonsäure	$C_3H_4O_4$,	Pimelins.	$C_7H_{12}O_4$,	Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$,
Bernsteins.	$C_4H_6O_4$,	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$,	Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$,
Brenzweins.	$C_5H_8O_4$,	Lepargyls.	$C_9H_{16}O_4$,	Dicetylmalons.	$C_{25}H_{48}O_4$.

Die Oxalsäure ist zu betrachten als die isolirte Gruppe Carboxyl, $(CO.OH)_2$. Ihre Homologen sind Dicarbonsäuren der Paraffine, also Malonsäure gleich Methandicarbonsäure, $CH_2(CO_2H)_2$ etc.

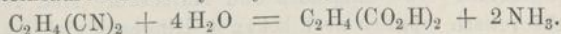
Die Säuren dieser Reihe sind feste krystallisirte Verbindungen von stark saurem Charakter, die in Wasser meist leicht löslich sind. Beim Erhitzen für sich tritt meist Anhydridbildung oder Kohlensäureabspaltung ein (s. S. 241); hingegen sind sie im Vacuum gewöhnlich unzersetzt flüchtig.

Bildung. 1. Durch Oxydation der diprimären Glycole (s. Tabelle S. 213); ferner durch Oxydation von primären Oxyssäuren und überhaupt von vielen complicirteren Verbindungen, so von Fetten, Fettsäuren und Kohlenhydraten.

2. Aus den zugehörigen Nitrilen durch Verseifung. So entsteht Oxalsäure aus Cyan:



Bernsteinsäure aus Aethylencyanid (S. 201):



Da das Aethylencyanid ein Glycolabkömmling ist, so repräsentirt seine Ueberführung in Bernsteinsäure die Synthese einer um zwei Kohlenstoffatome reicheren Säure aus einem Glycol, d. i. den Austausch von zwei Hydroxylen gegen zwei Carboxyle, oder indirect die Vereinigung von Aethylen mit zwei Carboxylen.

2^a. Durch Verseifung der Cyanfettsäuren (s. S. 180), mithin aus den halogensubstituirten Fettsäuren. So liefert die Chlor- (Cyan-) -essigsäure (s. S. 181) Malonsäure (S. 244); die β -Jod- (Cyan-) -propionsäure die gewöhnliche, die α -Jod- (Cyan-) -propionsäure die Aethyliden-Bernsteinsäure (S. 246).

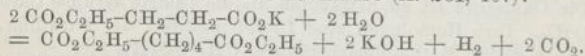
Es kann demnach indirect aus jeder Oxyssäure bezw. Fettsäure durch Eintritt von Carboxyl an die Stelle von Wasserstoff bezw. Hydroxyl eine zweibasische Säure resultiren.

3. Homologe der Malonsäure können durch eine Folge von Reactionen, welche völlig den Acetessigestersynthesen entsprechen, aus der Malonsäure dargestellt werden (S. 244).

3^a. Auch durch Acetessigestersynthesen gelangt man zu zweibasischen Säuren; die S. 238 erwähnte „Acetylmalonsäure“ und „Acetylbernsteinsäure“ liefern durch Abspaltung des Acetyls („Säure-spaltung“) Malonsäure resp. Bernsteinsäure.

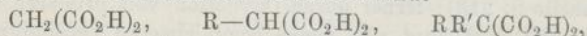
4. Aus monohalogen-substituirten Fettsäuren direct durch feinvertheiltes Silber (Zusammentritt zweier Molecüle; B. 28, 2442).

5. Höhere Homologe sind durch Electrolyse der Esterkaliumsalze (S. 243) der einfacheren Säuren zugänglich, z. B. Adipinsäure aus dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure (A. 261, 107):



6. Weitere Bildungsweisen siehe bei Bernstein- und Glutarsäuren.

Die Constitution der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ ist durch die mitgetheilten Bildungsweisen, zumal durch 2. und 3., in der Regel sehr leicht zu erschliessen. Hiernach hat man zu unterscheiden die „eigentlichen Malonsäuren“: Malonsäure und ihre alkylirten Abkömmlinge (S. 244), deren zwei Carboxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind:



von der gewöhnlichen Bernsteinsäure und ihren Homologen, mit den Carboxylen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen.

Die mit den beiden Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Säurereste, $\text{C}_2\text{O}_2 =$ „Oxalyl“, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2 =$ „Malonyl“, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 =$ „Succinyl“, nennt man die *Radical* der zweibasischen Säuren.

Isomerien. Von Oxalsäure und Malonsäure sind Isomere weder theoretisch möglich noch bekannt. Hingegen giebt es zwei

Bernsteinsäuren, $\text{CH}_2\text{-CO.OH}$ und $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Erstere

entspricht dem Aethylenchlorid, letztere dem Aethidenchlorid, aus denen man sie durch Austausch der zwei Chloratome gegen zwei

Carboxyle ableiten kann; man nennt sie daher „Aethylen- und Aeth(yl)idenbernsteinsäure“.

Da Aethylencyanid aus Aethylenchlorid darstellbar ist, so ist diese Ableitung der Aethylenbernsteinsäure gleichzeitig eine experimentelle; nicht aber jene der isomeren Säure, da überhaupt mehrere an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Chloratome (wie im Aethidenchlorid) nicht gegen Cyan austauschbar sind.

Verhalten. Die zweibasischen Säuren, und zwar diejenigen, deren Carboxyle sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, liefern zum Theil durch Austritt eines Molecüls Wasser intramoleculare Anhydride.

Solche Anhydride entstehen theils direct beim Erhitzen, theils durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid oder Kohlenstoffoxychlorid auf die Säuren (B. 10, 1881; 17, 1285). Mit Wasser treten sie langsam wieder zu den Hydraten zusammen.

Die Anhydridbildung wird durch das Vorhandensein von Methylgruppen im Molecül begünstigt (B. 26, 1925).

Die „Malonsäuren“ (s. o.) hingegen verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und geben einbasische Fettsäuren; so die Malonsäure Essigsäure. Die Oxalsäure zerfällt analog in Kohlensäure und Ameisensäure.

Man vergleiche die analoge Bildung von Methan aus Essigsäure.

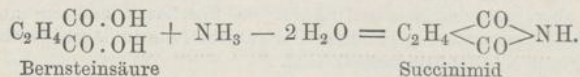
Die Derivate der zweibasischen Säuren (Ester, Amide etc.) zeigen ganz den Charakter der analogen Derivate der einbasischen Fettsäuren, zumal deren leichte Verseifbarkeit. Uebersicht:

Derivate;	Salze	Ester	Chloride	Amide
Saure	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 & \text{ONa} \\ & \text{OH} \end{matrix}$ saurer oxal- saurer Natron	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 & \text{OC}_2\text{H}_5 \\ & \text{OH} \end{matrix}$ Aethyloxal- säure	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 & \text{Cl} \\ & \text{O(H)} \end{matrix}$ (nur in Deri- vaten bekannt)	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 & \text{NH}_2 \\ & \text{OH} \end{matrix}$ Oxamidsäure
Neutrale	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 & \text{ONa} \\ & \text{ONa} \end{matrix}$ neutrales oxal- saurer Natron	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 & \text{OC}_2\text{H}_5 \\ & \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ Oxalester	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 & \text{Cl} \\ & \text{Cl} \end{matrix}$ Oxalychlorid	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 & \text{NH}_2 \\ & \text{NH}_2 \end{matrix}$ Oxamid

Wie bei den Glycolen tritt eine Complication nur insofern ein, als auch gemischte Derivate existiren, welche z. B. zum

Theil Ester, zum Theil Amid sind (s. Oxamäthan, S. 243), und weiter insofern, als manche Säuren Imide zu bilden vermögen.

Solche Imide leiten sich von den sauren Ammoniaksalzen der Säuren durch Austritt von zwei Moleculen Wasser ab:

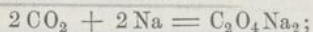


Sie sind gleich wie die Amide leicht verseifbar.

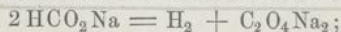
Oxalsäure (Aethandisäure), *acidum oxalicum*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.
Schon sehr lange bekannt; von *Scheele* genauer untersucht.

Vorkommen: in vielen Pflanzen, zumal *Oxalis acetosella*, Sauerklee (daher „*Kleesäure*“), und *Rumex*arten (als KHC_2O_4); in *Boletus*arten (frei), in *Salicornia*arten (als $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$); als Kalksalz in der Rhabarberwurzel etc.

Bildung (s. a. S. 239): 1) durch directe Vereinigung von Kohlensäure und Natrium bei 360° :



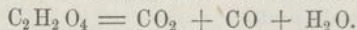
2) bei raschem Erhitzen von ameisensaurem Natron:



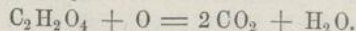
3) durch Oxydation von Alkohol mittelst Permanganat; von Zucker, Stärke, Holz etc. mit Salpetersäure, oder von Cellulose durch Schmelzen mit Kali- und Natronhydrat (so dargestellt).

Ihre häufige Bildung bei oxydativen Processen erklärt sich durch ihre nahen Beziehungen zur Kohlensäure, dem Endproduct aller Oxydation.

Die Oxalsäure bildet feine, durchsichtige, monokline Prismen, die an der Luft verwittern und in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Sm.-P. 101° ; bei dieser Temperatur (auch durch Schwefelsäure von 80 Proc.) verliert sie das Krystallwasser und geht in die wasserfreie Säure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, über (Sm.-P. 189°); letztere ist sublimirbar, zerfällt jedoch bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Ameisensäure (S. 164), resp. in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die letzteren Producte entstehen auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure:



Gegen Salpetersäure und Chlor ist die Oxalsäure beständig; durch Kaliumpermanganat oder Braunstein in saurer Lösung wird sie zu Kohlensäure oxydirt:



Salze und Derivate. Die **Alkalisalze** (saure und neutrale) sind in Wasser leicht löslich. Das „*Kleesalz*“ des Handels ist ein Gemisch des sauren und eines übersauren Kalisalzes, $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (s. S. 160).

Das **Calciumsalz**, $C_2O_4Ca + H_2O$ (oder $3H_2O$), ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und zum Nachweis des Kalks wie der Oxalsäure geeignet.

Das **oxalsäure Antimonoxyd** wird wie Brechweinstein in der Färberei als Beize benutzt.

Das **Ferrokaliumoxalat**, $(C_2O_4)_2FeK_2 + H_2O$, dient in der Photographie als kräftiges Reductionsmittel („Oxalat-Entwickler“).

Oxalsäureäthylester, *Oxalester*, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, direct aus den Componenten darstellbar, ist flüssig, **Oxalsäuremethylester**, $C_2O_4(CH_3)_2$, fest (Tafeln, Sm.-P. 51⁰); beide destilliren unzersetzt, besitzen aromatischen Geruch und sind leicht verseifbar. Durch partielle Verseifung entsteht z. B. das *Esterkaliumsalz*: **äthyloxalsaures Kali**, $C_2O_4(C_2H_5)K$, aus welchem sowohl die freie, leicht verseifbare **Aethyloxalsäure**, $C_2O_4(C_2H_5)H$, als auch deren Chlorid, **Aethyloxalylchlorid**, $CO_2(C_2H_5)-COCl$, leicht darstellbar sind. Durch Einwirkung von 2 Mol. Ammoniak liefert der Oxalester Oxamid, von 1 Mol. Ammoniak das gemischte Derivat Oxamäthan (s. u.), analog der Bildungsweise 4. der Amide (S. 189).

Oxalylchlorid, $C_2O_2Cl_2$. Aus Oxalester und Phosphorpentachlorid. Heftig riechende Flüssigkeit, S.-P. 70⁰.

Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, das normale Amid der Oxalsäure, entsteht z. B. durch Destillation von Ammoniumoxalat (vergl. S. 189); ferner aus Cyan durch partielle Verseifung. Weisses, krystallinisches Pulver. Als Amid ist es leicht verseifbar und durch Entziehung von Wasser in Cyan überführbar, u. s. f.

Oxamidsäure, $C_2O_2(NH_2)(OH)$, das saure Amid (Amidsäure) der Oxalsäure, entsteht durch Erhitzen von Monoammoniumoxalat. Es bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Oxamäthan, *Oxamidsäure-Aethylester*, $CO(NH_2)-CO \cdot OC_2H_5$, (s. o.), weisse Prismen. — Dem Oxamid entspricht das S. 122 erwähnte

Dimethyloxamid, $CO(NHCH_3)-CO(NHCH_3)$, dem Oxamäthan der daselbst erwähnte

Dimethyloxamidsäureäthylester, $CO(N[CH_3]_2)-CO \cdot OC_2H_5$. Durch Phosphorpentachlorid geht das Oxamäthan über in den **Cyankohlenensäureester**, $CN-CO \cdot OC_2H_5$, eine scharf riechende Flüssigkeit, welche als halbseitiges Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

Oximid, $\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} > NH$, entsteht aus Oxamidsäure durch Phosphorpentachlorid. Farblose, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Prismen

von neutraler Reaction. Wird durch heisses Wasser schnell verseift, durch Ammoniak in Oxamid übergeführt (B. 19, 3228).

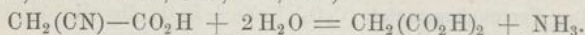
Auch **Amid-, Imidechloride** etc. der Oxalsäure sind bekannt.

Malonsäure (Propandisäure), $C_3H_4O_4$, $= CH_2(CO_2H)_2$.

Vorkommen: in der Runkelrübe.

Bildung. Bei der Oxydation von Aepfelsäure durch Chromsäure (daher der Name); 2) durch Verseifung des Malonylharnstoffs (s. d.) (Bayer);

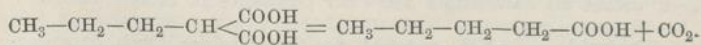
3) durch Verseifung der Cyanessigsäure (Kolbe, Müller; s. Ann. 131, 348; 204, 121):



Malonsäure bildet grosse Blätter oder Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt 132° . Spaltung beim Erhitzen: s. S. 241.

Malonsäureäthylester, *Malonester*, $CH_2(CO.O C_2H_5)_2$. Dieser, direct durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Cyanessigsäure in absolutem Alkohol darstellbare Ester, eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, S.-P. 198° , hat bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem Acetessigester. Hier wie dort kann Wasserstoff durch Natrium ersetzt werden. Im Malonester ist es wahrscheinlich der Wasserstoff der Methylen-Gruppe, der durch den Einfluss der benachbarten Carbonyle, CO, zu diesem Austausch befähigt wird. Der entstehende **Natriummalonsäureester** tauscht beim Behandeln mit Jodalkyl das Metall mit Leichtigkeit gegen Alkyl aus. Dadurch entstehen Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. -malonsäureester (d. i. höhere Homologe des Malonsäureäthylesters). In diesen kann in genau analoger Weise auch das zweite Wasserstoffatom gegen Natrium und somit gegen Alkyl ausgetauscht werden, wodurch Dialkylmalonsäuren sich bilden. Es ist dies eine *wichtige Darstellungsmethode der höheren zweibasischen Säuren*, welche auch in complicirteren Fällen noch anwendbar ist: „*Malonester-Synthese*“. Vgl. Conrad und Bischoff, Ann. 204, 121.

Durch Abspaltung von Kohlensäure erhält man aus den alkylirten Malonsäuren höhere einbasische Säuren, z. B. aus N-Propylmalonsäure die normale Valeriansäure:



Auf diese Weise sind die höheren einbasischen Säuren indirect synthetisch darstellbar; s. S. 160, 10^a.

Die beiden Methylenwasserstoffatome des Malonesters sind ferner durch Halogen (**Monochlor-, Dibrommalonsäureester** etc.), dann mittelst salpetriger Säure durch die Isonitrosogruppe (**Isonitrosomalonester** $C(=NOH)(CO_2C_2H_5)_2$) ersetzbar.

Beim Erhitzen von Malonester mit seiner Natriumverbindung entsteht ein Derivat des Phloroglucins (s. d. und B. 18, 3454).

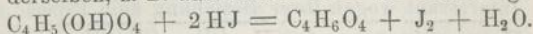
Bernsteinsäuren. 1) **Gewöhnliche Bernsteinsäure** (Butandisäure), *Aethylenbernsteinsäure*, *acidum succinicum* (von *succinum* = Bernstein), $CO_2H-CH_2-CH_2-CO_2H$. Schon lange bekannt. Zusammensetzung von *Berzelius* ermittelt. *Vorkommen*: im Bernstein, einigen Harzen und Braunkohlen, in vielen Componenten, in unreifen Weintrauben, im Urin, im Blut etc.

Bildung. a) Aus Aethylcyanid nach 2., S. 239.

b) Aus β -Jod-(Cyan-)propionsäure nach 2^a., S. 240.

c) Durch Reduction von Fumar- und Maleinsäure, $C_4H_4O_4$.

d) Durch Erhitzen ihrer Oxyssäuren, Aepfelsäure oder Weinsäure (s. d.), mit Jodwasserstoff, auch durch gewisse Gährungen derselben, z. B. aus ersterer nach der Gleichung:



e) Als Nebenproduct bei der geistigen Gährung des Zuckers (S. 89).

f) Durch Oxydation von Fetten, Fettsäuren, Paraffinen mit

Salpetersäure.

Darstellung. Aus äpfelsaurem Kalk nach d) durch Gährung, oder durch Destillation von Bernstein.

Die Bernsteinsäure bildet monokline Säulen oder Tafeln von schwach saurem, unangenehmem Geschmack; sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 182° ; Siedepunkt 235° ; bildet beim Destilliren Bernsteinsäureanhydrid (lange Nadeln). Electrolyse s. S. 58 u. 240. Gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Von bernsteinsäuren *Salzen* wird das beim Versetzen von Eisenoxydsalzen mit bernsteinsäurem Ammoniak entstehende basische Ferrisalz zur quantitativen Bestimmung des Eisens in der Analyse benutzt. Das Kalksalz ist in Wasser löslich.

Die *Derivate* der Bernsteinsäure entsprechen völlig jenen der Oxalsäure, z. B. **Succinamidsäure**, $C_2H_4(CO_2H)(CO.NH_2)$, analog Oxamidsäure; **Succinylechlorid**, $C_2H_4(COCl)_2$, das Analogon des Acetylchlorids in allen wesentlichen Eigenschaften (vgl. übrigens B. 24, R. 319).

Succinimid, $C_2H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle NH$, (rhomb. Tafeln), entsteht durch Erhitzen von (saurem) bernsteinsäurem Ammoniak. Die basischen Eigenschaften des Ammoniaks sind in ihm durch den Einfluss der zwei Carbonylgruppen des Säureradicals derart modificirt, dass der Imidwasserstoff gegen Metalle ersetzbar ist (vgl. a. B. 25, R. 283).

Mono- und Dibrombernsteinsäure, $C_2H_3Br(CO_2H)_2$ und $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, sind leicht direct darstellbar und zur Synthese der Oxybernsteinsäuren von Wichtigkeit.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester entsteht der mit den Benzolderivaten (s. d.) nahe verwandte **Succinylbernsteinsäureester**, $C_6H_6O_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Acetyl- und Diacetylbernsteinsäureester: s. S. 238.

2) **Isobernsteinsäure (Methylpropandisäure)**, *Aethylidenbernsteinsäure*, $CH_3-CH(CO_2H)_2$. Bildung z. B. durch Malonestersynthese oder aus α -Chlor- (Jod-) propionsäure (S. 234 und 240). Nadeln oder Prismen; zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Propionsäure (bildet kein Anhydrid, s. S. 241).

Brenzweinsäuren, $C_3H_6(CO_2H)_2$. Die vier der Theorie entsprechenden Säuren sind bekannt, z. B.:

1) **Glutarsäure**, $CO_2H-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$, (Pentandisäure), *normale Brenzweinsäure*, ist indirect aus der Glutaminsäure (S. 250), und aus Formaldehyd und Malonester erhältlich (B. 27, 2345). Interessant wegen ihrer Beziehung zum Piperidin (s. d.).

2) **Brenzweinsäure**, $CO_2H-CH_2-CH(CH_3)-CO_2H$ (Methylbutandisäure), entsteht bei der trockenen Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure); durch Acetessigestersynthese u. s. f. Kleine trikline Prismen, Sm.-P. 117°. Bildet ein Anhydrid. Existirt in zwei optisch activen Formen.

Die höheren Homologen (s. Uebersicht S. 239) entstehen besonders durch Oxydation von Fetten, Oelen, Kork (Korksäure) etc. mit Salpetersäure neben Bernstein- und Oxalsäure (s. a. S. 240); die *Adipinsäure* ferner durch Oxydation von Tetrahydro-*a*-naphthylamin (s. d.).

Trimethylbernsteinsäure entsteht aus Camphersäure durch Oxydation; **Pimelinsäure** aus Salicylsäure durch starke Reduction.

Die symmetrischen *Dialkylbernsteinsäuren* weisen interessante Fälle von Stereoisomerie auf.

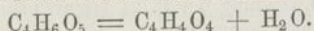
B. Ungesättigte zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-4}O_4$.

Fumarsäure	} $C_2H_2(CO_2H)_2$	Itaconsäure	} $C_5H_4(CO_2H)_2$
Maleinsäure		Citraconsäure	
		Mesaconsäure	
Hydromuconsäure	} $C_6H_8O_4$	Teraconsäure	} $C_7H_{10}O_4$
Pyrocinchonsäure		etc.	

Die ungesättigten stehen zu den gesättigten zweibasischen Säuren in der gleichen Beziehung wie die Acrylsäure zur Propionsäure. Als Säuren bilden sie analoge Abkömmlinge wie die

Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$; als ungesättigte Verbindungen haben sie ausserdem die Fähigkeit, sich mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder einem Molekül Halogenwasserstoff zu verbinden.

Bildung. 1) Aus den zweibasischen Oxysäuren (s. Aepfelsäure) durch Wasserabspaltung. Die Aepfelsäure liefert bei der Destillation Wasser, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid; letzteres geht über, erstere bleibt im Rückstande:



Die Citronensäure bildet in ähnlicher Weise Kohlensäure, Wasser, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid.

2) Aus den Monohalogensubstitutionsproducten der Bernsteinsäure und ihrer Homologen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff; so giebt Monobrombernsteinsäure Fumarsäure ($C_4H_5BrO_4 - HBr = C_4H_4O_4$).

2^a) Aus den analogen Disubstitutionsproducten durch Abspaltung des Halogens.

3) Synthetisch ist Fumarsäure aus Acetylendijodid, $C_2H_2J_2$, dargestellt worden, wie Bernsteinsäure aus Aethylenbromid.

Die Isomeren der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind von hohem Interesse (s. f. S.).

Constitution. Die Säuren dieser Reihe können als Dicarbonsäuren der Olefine betrachtet werden, so die Fumar- und Maleinsäure, $C_2H_2(CO_2H)_2$, als solche des Aethylens u. s. f. Ihre erste Bildungsweise (s. o.) entspricht ganz der Bildung des Aethylens aus Alkohol oder derjenigen der Acrylsäure aus Aethylenmilchsäure, die zweite der Bildung von Aethylen aus Aethyljodid.

Maleinsäure (cis-Butendisäure), $C_4H_4O_4$. Grosse Prismen von kratzend saurem, ekelerregendem Geschmack, in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Destillirt unzersetzt unter theilweisem Uebergang in Maleinsäureanhydrid, $C_2H_2(CO)_2O$. Darstellbar durch Erhitzen des Acetylderivats der Aepfelsäure (s. S. 249, oder aus Fumarsäure mittelst Phosphoroxchlorid (Ann. 268, 255).

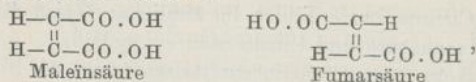
Die isomere **Fumarsäure** (trans-Butendisäure) findet sich in *Fumaria officinalis*, verschiedenen Pilzen, in den Trüffeln, im isländischen Moos etc. Sie entsteht aus Maleinsäure durch längeres Erhitzen auf 130° , sowie unter dem Einfluss von Bromwasserstoff und anderen Säuren. Darst.: A. 268, 255. Sie bildet kleine, stark und rein sauer schmeckende Prismen und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Sie sublimirt gegen 200° unter Bildung von Maleinsäureanhydrid.

Beide Säuren sind durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Alkyljodid in ihre Ester überführbar. Letztere stehen in analoger näher

Beziehung zu einander; Maleinester wird z. B. durch Erwärmen mit Jod in Fumarester verwandelt, und letzterer entsteht direct bei der Esterification der Maleinsäure durch Chlorwasserstoff in Alkohol.

Mit nascirendem Wasserstoff geben beide Säuren dieselbe (die gewöhnliche) Bernsteinsäure, und enthalten mithin die gleiche Kohlenstoffkette, woraus sich für beide dieselbe Constitutionsformel, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, ergibt.

Die beiden Säuren sind daher stereoisomer. Man giebt ihnen nach *van't Hoff* unter Anwendung der S. 24 besprochenen abgekürzten Bezeichnung die folgenden Formeln:



welche die Neigung der Maleinsäure zur Anhydridbildung durch die „correspondirende“ Stellung der Carboxylgruppen zu erklären gestatten.

An der Hand dieser Anschauung werden die meisten Uebergänge von der Maleinsäure zur Fumarsäure und umgekehrt verständlich (*J. Wislicenus*, in seiner S. 22 citirten Broschüre). Vgl. dagegen *Fittig*, A. 195, 56; 259, 30; *Anschtz*, A. 254, 168; s. a. *Kekulé*, A. Spl. I, 129; II, 111; *Skraup*, B. 24, R. 822; *Wislicenus*, A. 272, 97.

Höhere Homologe: *Fittig*, B. 26, 43; 27, 2680.

Anhang. Acetylendicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (Butindisäure), entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff. Tafeln, Schmelzpunkt 175°. Geht leicht unter Abspaltung von Kohlensäure in Propargylsäure bezw. Acetylen über.

Diacetylendicarbonsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$, und

Tetracetylendicarbonsäure (Decantetrindisäure),

$\text{CO}_2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (*Baeyer*, B. 15, 2695; 18, 2269), zeigen mit wachsender Kettenlänge zunehmende Tendenz zu explodiren (vgl. Acetylenkupfer). Theorie der Explosion: B. 18, 2277.

C. Dreiwertige zweibasische Säuren, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_5$.

1. *Tartronsäure* (Propanoldisäure), $\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$, = $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, grosse Prismen (+ $\frac{1}{2}$ H_2O), die nicht unzersetzt destilliren, sondern beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Glycolid zerfallen.

Bildung. 1. Als Oxymalonsäure aus Monochlormalonsäure durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl.

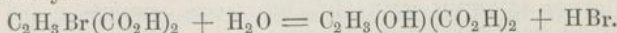
2. Als Derivat des dreiwertigen Glycerins aus diesem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

3. Aus der zugehörigen Ketonsäure, der Mesoxalsäure, $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (S. 256), durch Reduction, wie Milchsäure aus Brenztraubensäure.

Darstellung. Durch (freiwillige) Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure (S. 254, *Dessaigues*; Zwischenproduct ist Dioxycweinsäure, *Kekulé*); oder aus Chloralcyanhydrat (B. 18, 2852).

2. **Aepfelsäure**, (Butanoldisäure), *Oxybernsteinsäure*, *Acidum malicum*, (*Scheele* 1785), $C_4H_6O_5$, = $C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$, = $CO_2H-CH_2-CH(OH)-CO_2H$. *Vorkommen.* Im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in unreifen Aepfeln, Weintrauben, Vogelbeeren, in der Berberitze, den Quitten, den Crassulaceen etc.

Bildung. 1. Aus Monobrombernsteinsäure durch feuchtes Silberoxyd:



2. Durch Reduction von Weinsäure oder Traubensäure mit Jodwasserstoff, von Oxalessigsäure (S. 256) mit Natriumamalgam.

3. Aus Asparagin (oder A.-säure) durch salpetrige Säure.

4. Aus Fumar- oder Maleinsäure durch Erhitzen mit Wasser (Ann. 192, 80).

Darstellung aus unreifen Vogelbeeren. Die Aepfelsäure bildet glänzende, gewöhnlich zu kugeligen Massen vereinigte, zerfließliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind. Sie schmilzt bei 100° und liefert bei der Destillation Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid (S. 247).

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entsteht die „Cumalinsäure“, $C_5H_3O_2(CO_2H)$ (v. *Pechmann*, A. 264, 261; 273, 164).

Die Aepfelsäure existirt in den drei theoretisch möglichen, optisch verschiedenen *Modificationen* (S. 252). Die natürliche Säure ist in verdünnter Lösung linksdrehend, die aus Rechtsweinsäure gewonnene rechtsdrehend, die aus Traubensäure, Bernsteinsäure oder Fumarsäure dargestellte inactiv und in Rechts- und Linksäpfelsäure spaltbar.

Die Alkalisalze der Aepfelsäure sind in Wasser leicht löslich; das neutrale Kalksalz ist schwer, das saure leicht löslich. — Als Alkohol bildet sie z. B. eine Acetyläpfelsäure, $C_2H_3(O \cdot C_2H_3O)(CO_2H)_2$.

Amide und Amin der Aepfelsäure. Wie die Glycolsäure bildet die Aepfelsäure sowohl als Säure Amide (verseifbar), als auch als Alkohol ein (nicht verseifbares) Amin.

Die Amide sind: **Malamid**, $C_2H_3(OH)(CO \cdot NH_2)_2$ (Prismen), und **Malamidsäure**, $C_2H_3(OH)(CO \cdot NH_2)(CO_2H)$ (als Aethyl-ester bekannt). Das alkoholische Amin, die Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, vereinigt in sich die Eigenschaften einer Base und einer Säure, wie das Glycocoll, hat aber überwiegend Säurecharakter. Ihr saures Amid ist das Asparagin,

$C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$; ihr neutrales Amid das Asparaginamid, $C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)_2$.

Das **Asparagin** findet sich im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in jungen Baumblättern, in den Runkelrüben, den Kartoffeln; in den Schösslingen der Erbsen, Bohnen, Wicken; in den Spargeln (darin zuerst [1805] aufgefunden). Glänzende, rhombische, links-hemiédrische Prismen (+ H_2O), in heissem Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich. Geht durch Verseifung in Asparaginsäure über. Isomer Malamid. Optisch linksdrehend.

Ein *rechtsdrehendes* Asparagin ist gleichfalls aus Wickenkeimlingen erhalten worden (B. 20, Ref. 510); es besitzt süßsen Geschmack und vereinigt sich mit dem linksdrehenden nicht zu einer inactiven Modification.

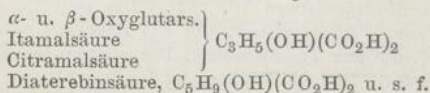
Synthetische Darstellung und Constitution: B. 22, R. 241 und 243.

Die **Asparaginsäure** kommt in der Rübenmelasse vor und entsteht aus den Eiweisskörpern durch Zersetzung mit Säuren oder Alkalien als wichtiges Spaltungsproduct. Sie bildet kleine, rhombische, in heissem Wasser ziemlich lösliche Tafeln. Salpetrige Säure verwandelt sie wie das Asparagin in Aepfelsäure (normale Amin- und Amidreaction). Sie existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen und ist synthetisch z. B. aus Brombernsteinsäure und Ammoniak dargestellt worden.

So wie das Glycocoll als Aminoessigsäure, so ist die Asparaginsäure als Aminobernsteinsäure zu betrachten.

Isomere und Homologe der Aepfelsäure sind bekannt.

Höhere Homologe.



Ammoniakderivate der α -Oxyglutarsäure sind die dem Asparagin und der Asparaginsäure homologen Verbindungen **Glutamin**, $C_3H_5(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$, und **Glutaminsäure**, $C_3H_5(NH_2)(CO_2H)_2$, von denen ersteres gleichfalls in den Runkelrüben, Wicken- und Kürbiskeimen enthalten ist, letztere neben Asparaginsäure und Leucin durch Kochen der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure entsteht.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, ein Lacton der Diaterebinsäure, entsteht bei der Oxydation von Terpenen.

D. Vierwerthige zweibasische Säuren.

Vierwerthig zweibasisch sind Säuren, welche die Eigenschaften eines zweiwerthigen Alkohols und einer zweibasischen

Säure in sich vereinigen. Sie sind der Theorie nach durch die Anwesenheit von zwei alkoholischen Hydroxylen und zwei Carboxylen charakterisirt.

Das einfachst-mögliche Glied der Reihe, die Verbindung $C(OH)_2(CO_2H)_2$, ist, da es zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthält, unbeständig und hat nicht den Charakter einer Alkoholsäure, sondern den des Hydrates einer Ketonensäure (s. Mesoxalsäure, S. 256).

Weinsäure (Butandioldisäure), *Oxyäpfelsäure*, $C_4H_6O_6$, $= C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, $= CO_2H-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$. Existirt in vier Modificationen (S. 39):

- 1) *gewöhnliche, d- oder Rechtsweinsäure*, Sm.-P. 170°;
- 2) *l- oder Linksweinsäure*, Schmelzp. 170°;
- 3) *Traubensäure*, Paraweinsäure, „d-1^a-W.“, Schmelzp. 206°;
- 4) *i- oder inactive W.*, Meso-(Anti-)weinsäure, Sm.-P. 143°.

Die beiden ersten Säuren drehen die Polarisationssebene des Lichtes gleich stark, aber in entgegengesetzter Richtung. Durch ihre Vereinigung entsteht die inactive Traubensäure, welche wieder in die Componenten gespalten werden kann (s. u.). Die vierte, gleichfalls inactive Weinsäure zeigt eine derartige Spaltbarkeit nicht, ist aber in die anderen Modificationen überführbar.

Bildung. 1. Oxydation von Mannit mittelst Salpetersäure liefert Traubensäure; die von Sorbin Mesoweinsäure.

2. Behandlung der Dibrombernsteinsäure (S. 246), $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, mit feuchtem Silberoxyd giebt Traubensäure und Mesoweinsäure (*Kekulé*).

3. Das Cyanhydrin des Glyoxals (S. 229) besteht aus einem Gemenge von Mesowein- und Traubensäurenitril, welche durch Verseifung die zugehörigen Säuren geben.

4. Glyoxalsäure giebt durch Reduction, unter Condensation zweier Moleküle, Traubensäure.

5. Oxydation der Fumarsäure mittelst Kaliumpermanganat liefert Traubensäure; die der Maleinsäure Mesoweinsäure (*Kekulé*).

6. Rechts- oder Linksweinsäure, mit etwas Wasser auf 170° erhitzt, bilden Traubensäure und Mesoweinsäure; Mesoweinsäure geht unter analogen Bedingungen partiell in Traubensäure über (Gleichgewichtszustand). — Spaltung der Traubensäure s. u.

Die *Constitution* der Weinsäure folgt sowohl aus ihren Beziehungen zur Bernsteinsäure (siehe Bildungsweise 2) als aus jenen zum Glyoxal (Bildungsweise 3).

Isomeren der Weinsäuren. Nach der Theorie von *Le Bel* und *van't Hoff* enthält die Weinsäure, $CO \cdot OH-C^*H(OH)-C^*H(OH)-CO \cdot OH$,

Aspara-

breitet,
toffeln;

pargeln

, links-

cht, in

ung in

ehend.

mlingen

und ver-

fication.

und 243.

or und

Säuren

kleine,

Sal-

elsäure

ehreren

B. aus

Aspa-

paragin

tamin,

 $(CO_2H)_2$,

Kürbis-

durch

at.

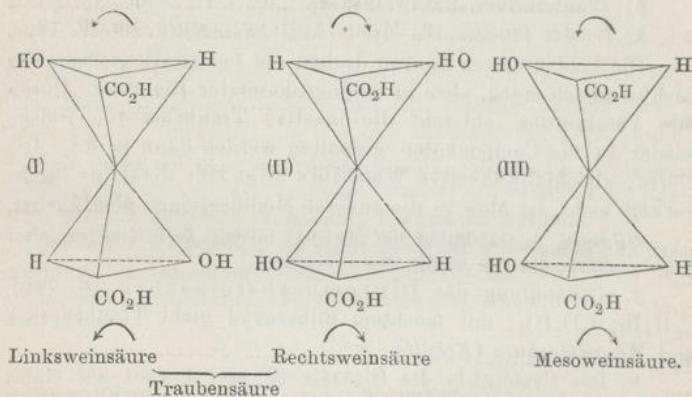
e, ent-

Eigen-

sichen

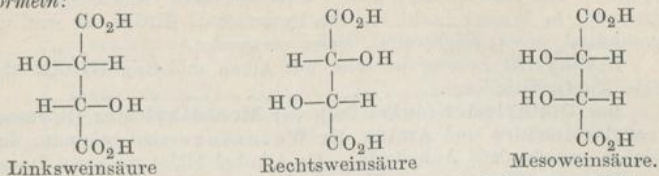
zwei *asymmetrische Kohlenstoffatome* (durch * bezeichnet, s. S. 22), welche ihre optische Activität bedingen. Die Activität steht nach S. 40 mit der räumlichen Anordnung der an die genannten Kohlenstoffatome gebundenen Atome bzw. Gruppen H, OH und COOH im Zusammenhange. Diese Anordnung kann nun an den zwei Kohlenstoffatomen entweder gleich oder verschieden sein. Ist sie gleich, so verstärkt sich ihre Wirkung, ist sie verschieden, so hebt sich ihre Wirkung auf (*intramoleculärer Ausgleich*). Im ersteren Falle können die Molecüle entweder rechtsdrehend oder gleich stark linksdrehend sein (Rechts- und Links-Weinsäure), in letzterem sind sie optisch inactiv (Meso-weinsäure). Ausserdem entsteht eine inactive oder „d-l-“ Substanz durch die „racemische“ Verbindung gleich vieler rechts- und linksdrehender Molecüle (Traubensäure).

Diese Verhältnisse werden körperlich folgendermaassen dargestellt:

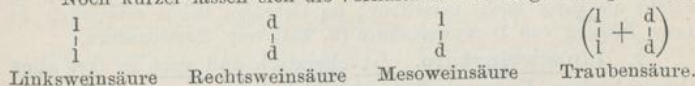


Trennt man in Fig. (II) die Verbindung der beiden Tetraëder an der gemeinsamen Spitze, klappt das obere herunter und legt es mit jener Spitze nach oben neben das untere, so kann durch Drehen leicht eine Lage erzielt werden, welche klar ersichtlich macht, dass die Bewegungsrichtung, von Gruppe OH über H nach CO₂H, für beide Tetraëder dieselbe ist (nämlich im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers). Ein Gleiches gilt für Fig. (I), nur ist hier die analoge Bewegungsrichtung für beide Tetraëder die entgegengesetzte. Bei Fig. (III) ergibt sich dagegen, dass die genannte Reihenfolge beim herabgeklappten Tetraëder die entgegengesetzte wie bei dem unteren ist. Ist also die optische Activität der Tetraëder von der Reihenfolge der substituierenden Gruppen abhängig, so werden sich die entsprechenden Kräfte bei (I) und (II) verstärken, bei (III) aber ausgleichen: das Molecül (III) ist inactiv, (I) und (II) sind activ, aber in entgegengesetztem Sinne.

Durch Projection der körperlichen Figuren auf die Ebene des Papiers erhält man (*E. Fischer*, B. 24, 2684) folgende *Projectionsformeln*:



Noch kürzer lassen sich die Verhältnisse wie folgt exemplificiren:



1. **Rechtsweinsäure** (*Acidum tartaricum*). Entdeckt von *Scheele* 1769. *Vorkommen*: In freiem Zustande oder als Salz, zumal als saures Kalisalz, in verschiedenen Früchten, namentlich im Traubensaft, aus dem sich bei der Gärung das saure Kalisalz, der *Weinstein* (*tartarus*), krystallinisch abscheidet.

Derselbe wird durch Kochen mit Kreide und Zusatz von Chlorcalcium in das neutrale Kalksalz übergeführt, und die Säure hieraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Sie bildet durchsichtige, monokline, hemimorphe Prismen von stark und rein saurem Geschmack und ist in Wasser ungemein leicht, auch in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Schmelzpunkt 170°. Reducirt beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung. Geht beim Schmelzen in eine amorphe Modification dann in ein Anhydrid über; bei stärkerem Erhitzen verkohlt sie unter Verbreitung eines charakteristischen Geruchs und Bildung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Oxydation führt zu Dioxyweinsäure oder Tartronsäure, dann zu Kohlensäure, Ameisensäure etc.

Weinsäure wird in der Medicin, der Färberei etc. verwendet.

Neutrales Kaliumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, bildet monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Saures Kaliumtartrat, *Weinstein* oder *Cremor tartari*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$, bildet in Wasser schwer lösliche, kleine rhombische Krystalle von säuerlichem Geschmack; findet Verwendung in der Färberei, Medicin etc.

Kaliumnatriumtartrat, *Rochelle-* oder *Seignettesalz*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} + 4\text{H}_2\text{O}$, (1672) bildet grosse, prächtige, rhombische Säulen.

Weinsaurer Kalk, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist ein in Wasser unlösliches, in kalter Natronlauge lösliches Pulver; es wird daraus beim Erhitzen als Gallerte abgeschieden, löst sich aber wieder beim Erkalten.

S. 22),
ach S. 40
offatome
sammen-
fatomen
trkt sich
ung auf
Molecüle
(Rechts-
(Meso-
z durch
ehender

gestellt:

H

H

säure.

eder an
t es mit
n leicht
die Be-
r beide
zeigers).
regungs-
ig. (III)
herab-
ren ist.
olge der
chenden
en: das
tgegen-

Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein, *Tartarus emeticus*,
 $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (s. B. 15, 1540). Wird durch Erhitzen von
 Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser erhalten. Rhombische, ver-
 witternde, in Wasser leicht lösliche Pyramiden. Giftig. Er wird als
 Brechmittel, in der Färberei als Beize verwendet.

Fehling'sche Lösung ist eine mit Alkali und Seignettesalz ver-
 setzte Kupfervitriollösung.

Der **Diäthylester** (dickes Oel), der **Monoäthylester** (Prismen),
Acetylweinsäure und **Amide** der Weinsäure sind bekannt; des-
 gleichen verschiedene Anhydride. Als Alkohol bildet sie einen Di-sal-
 petersäureester, die sogenannte **Nitroweinsäure**, $C_2H_2(O.NO_2)_2(CO_2H)_2$,
 welche als Ester leicht verseifbar, im Uebrigen leicht zersetzlich ist
 unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 256) resp. Tartronsäure.

2. **Linksweinsäure.** Ist chemisch und auch in fast allen
 physicalischen Eigenschaften identisch mit der d-Weinsäure,
 unterscheidet sich von derselben jedoch durch ihre Linksdrehung.
 Die krystallisirten Salze zeigen hemiëdrische Flächen, wie die
 Salze der d-Säure, aber von entgegengesetzter Lage (s. u.). —
 Werden gleiche Mengen der beiden Säuren in concentrirter
 wässriger Lösung vermischt, so entsteht unter Erwärmung die

3. **Traubensäure, *acidum racemicum, Paraweinsäure,***
 $[C_4H_6O_6 + C_4H_6O_6] + 2H_2O$.

*Zusammensetzung ermittelt von Berzelius, welcher sie als ver-
 schieden von der Weinsäure, aber procentisch gleich zusammengesetzt
 erkannte, 1829.*

Die Traubensäure wird aus der Weinsteinmutterlauge ge-
 wonnen. Sie unterscheidet sich von der Rechtsweinsäure dadurch,
 dass ihre Krystalle triklin sind und an der Luft verwittern,
 dass sie in Wasser weniger löslich ist, in freier Form Chlor-
 calciumlösung zu fällen vermag und optisch inactiv ist. Auch in
 Krystallwassergehalt und Löslichkeit der Salze, wie in den Estern,
 zeigen sich kleine Differenzen. Die Salze heissen **Racemate**.

In verdünnter wässriger Lösung ist Traubensäure vollständig
 in d- und l-Weinsäure gespalten. Sie ist daher als eine lockere (sog.
 „*racemische*“) Verbindung (vielleicht mehr physicalischer Natur) der
 beiden activen Säuren aufzufassen, deren Existenz hauptsächlich auf
 den festen Zustand beschränkt bleibt.

Beim Verdunsten einer Lösung von Natriumammoniumracemat,
 $2(C_4H_4Na(NH_4)O_6) + 8H_2O$, erhält man schöne rhombische Krystalle,
 welche hemiëdrische Flächen zeigen. *Pasteur* fand, dass diese nicht
 stets gleiche Lage haben, sondern dass gewisse Krystalle rechts-
 hemiëdrisch, andere linkshemiëdrisch sind (so dass die einen Krystalle
 die Spiegelbilder der anderen vorstellen). Beide Arten von Krystallen

sind optisch activ, die einen rechts-, die anderen linksdrehend. Sondern man die gleichartigen Krystalle und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so ist diese nicht mehr Traubensäure, sondern der eine Theil Rechts-, der andere Linksweinsäure.

Eine analoge Spaltung der Traubensäure ist auch durch Cinchoninsalze (B. 29, 42), oder durch Pilzaussaat möglich (vgl. S. 39).

4. **Mesoweinsäure**, $C_4H_6O_6 + H_2O$ (S. 251), bildet verwitternde, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 143° . Das saure Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

E. Fünf- und sechswerthige zweibasische Säuren.

Fünfwertig: Trioxyglutarsäure, $C_3H_3(OH)_3(CO_2H)_2$.

Sechswerthig: Dioxyweinsäure, $C_2(OH)_4(CO_2H)_2$ (s. Keton-säuren).

Zuckersäure }
Schleimsäure } $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$.

Manche dieser Säuren bilden Lactone (S. 225), die sog. Lactonsäuren, und auch wohl Doppellactone. Vgl. *Fittig*, A. 255, 1 ff.

Trioxylglutarsäuren, $CO_2H-[CH.OH]_3-CO_2H$, sind ein häufig entstehendes Oxydationsproduct von Zuckerarten, z. B. von Xylose, Arabinose. Die Theorie lässt vier Stereoisomere voraussehen.

Zuckersäure entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Glucose, Gulose, Gulonsäure, Mannit oder Stärke mit Salpetersäure und existirt als d-, l- und i-Zuckersäure (s. Glucosen); d-Zuckersäure geht durch Reduction in Glucuronsäure (S. 231), durch Oxydation in d-Weinsäure über. Zerfliesslich.

Schleimsäure entsteht bei der Oxydation des Dulcits, der Gummiarten und Pflanzenschleime, sowie des Milchzuckers. In Wasser schwer löslich (weisses krystallinisches Pulver). Optisch inactiv durch den symmetrischen Bau des Molecüles. Weitere Oxydation führt zu Traubensäure. Geht leicht in Furanderivate (s. d.) über.

Die Theorie lässt im Ganzen zehn stereoisomere Säuren, $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$, voraussehen, nämlich vier optisch active Paare und zwei durch innere Compensation inactive Verbindungen (analog der Mesoweinsäure). Dieselben sind sämtlich bekannt: je zwei optisch active **Zucker-**, **Mannozucker-**, **Idozucker-** und **Talochleimsäuren**, sowie je eine inactive **Schleim-** und **Alloeschleimsäure** (*E. Fischer*, B. 27, 3208).

Ihre Beziehungen zu den Hexosen sind aus der bei diesen zu gebenden Tabelle näher ersichtlich.

F. Zweibasische Keton-säuren.

Zweibasische Keton-säuren vereinigen in sich die Eigenschaften eines Ketons und einer zweibasischen Säure. Ihre Ester zeigen wie

die β -Ketonsäureester, z. B. Acetessigester (S. 236) „Ketonspaltung“ und „Säurespaltung“, ausserdem aber auch noch „Kohlenoxydspaltung“; so zerfällt z. B. Oxalessigester beim Erhitzen in CO und Malonester (*W. Wislicenus*, B. 27, 792). Bekannt sind:

1. **Mesoxalsäure**, $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Entsteht aus Glycerin durch geeignete Oxydation; aus Dibrommalonsäure, $\text{CBr}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, durch Barytwasser oder Silberoxyd:



ferner aus Alloxan (S. 291) durch Kochen mit Barytwasser. Bildet zerfliessliche Prismen (+ H_2O).

Als Keton vereinigt sie sich mit Natriumbisulfit, reagirt mit Hydroxylamin (S. 151) und wird durch nascirenden Wasserstoff zur zugehörigen secundären Alkoholsäure, der Tartronsäure, reducirt: $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2 = \text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Da die Säure und ihre Salze noch über 100° ein Molecül Wasser enthalten, so dürfte dies chemisch gebunden sein, wie im Chloralhydrat, entsprechend der Formel $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$: „Dioxymalonsäure“. Vom Aethylester sind in der That zwei Modificationen bekannt: $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{CO}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

2. **Oxalessigsäure**, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$ (Butanondisäure), entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Oxalester und Essigester, auch durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Acetylendicarbonsäureester. Der Ester, ein farbloses Oel, dessen alkoholische Lösung von Eisenchlorid intensiv dunkelroth gefärbt wird, dient gleich dem Acetessigester zu manchen Synthesen (*W. Wislicenus*) und hat wahrscheinlich die „Enol“-formel eines Oxymalein(fumar?)esters, $\text{CO}_2\text{R}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{R}$.

3. **Acetondicarbonsäure**, $\text{CO}=(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_2$ (Pentanondisäure), entsteht aus Citronensäure durch concentrirte Schwefelsäure. Zerfällt leicht in Aceton und Kohlensäure (s. A. 261, 151).

4. **Dioxyweinsäure**, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$, oder wohl $\text{CO}_2\text{H}-\text{C}(\text{OH})_2-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CO}_2\text{H}$ (*Kekulé*, A. 221, 230). Entsteht aus Brenzcatechin (s. d.) durch salpetrige Säure, und aus Nitroweinsäure (S. 254) durch allmälige Zersetzung. Krystalle, Sm.-P. 98° . Leicht zersetzlich. Das charakteristische, schwer lösliche Natronsalz zerfällt leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natron. Reagirt mit 2 Mol. Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff, das **Tartrazin**. Natriumbisulfit führt in Glyoxal über.

5. **Acetondiessigsäure**, *Hydrocheliidonsäure*. $\text{CO}[\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}]_2$, vergl. A. 253, 206; 267, 48.

6. **Diacetbernsteinsäure**, $\text{CH}_3-\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, s. S. 238. Ihr $\text{CH}_3-\text{CO}\cdot\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot\text{CO}_2\text{H}$

Ester steht in naher Beziehung zum Acetylaceton, das daraus leicht durch Natronlauge darstellbar ist (Ketonspaltung; vgl. B. 22, 2100).

bisac
unter
seits
nagel

Phos
dopp
Theo
wert
Prop
wer
säur
unge

word
sie b

Prop
Vorh
in W
säur
säur
cerin
dess
C₃H₇
Koh
lich
dahe

B

7. **Diacetylglutarsäure**, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}-\text{CH}_3) \\ \text{CH}(\text{CO}-\text{CH}_3) \end{matrix} \text{CO}_2\text{H}$, Methylen-
bisacetessigsäure, bezw. ihr Ester (Darstellung: S. 237) führt leicht
unter Ringschliessung einerseits zu Tetrahydrobenzolderivaten, ander-
erseits bei Gegenwart von Ammoniak zu Pyridinabkömmlingen (*Knöve-
nagel*, A. 281, 94).

XI. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Dreibasische organische Säuren sind solche, welche wie die
Phosphorsäure drei Reihen von Salzen (neutrale, einfach saure,
doppelt saure) zu bilden im Stande sind. Sie enthalten der
Theorie nach drei Carboxylgruppen. Es giebt sowohl drei-
wertige dreibasische Säuren, von reinem Säurecharakter: Aethan-
Propan- etc. -tricarbonsäure, als auch vierwerthige, fünf-
werthige und sechswerthige dreibasische Säuren: Alkohol-
säuren. Ferner können sie sich wieder von gesättigten oder von
ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten.

A. Dreiwertlige dreibasische Säuren.

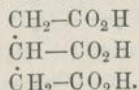
1. Aethantricarbonsäure, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$,
2. Propantricarbonsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$,
3. Tricarballylsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$.

Die Säuren 1 und 2 sind durch Malonestersynthesen dargestellt
worden; man kennt sie vorwiegend als Ester; in freier Form zerfallen
sie beim Erhitzen leicht in Kohlensäure und zweibasische Säuren.

Tricarballylsäure (Pentandisäure-3-carbonsäure), *sym.* (s. u.)

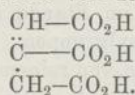
Propantricarbonsäure (Säure 2 ist unsymmetrisch constituirte).

Vorkommen: In unreifen Runkelrüben. Rhombische Prismen,
in Wasser etc. leicht löslich; Sm.-P. 166°. *Entsteht* a) aus Aconit-
säure (s. u.) durch Addition von Wasserstoff, b) aus Citronen-
säure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, c) synthetisch aus Gly-
cerin durch Ueberführung in Tribromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, Behandeln
desselben mit Cyankalium und Verseifung des gebildeten Cyanids,
 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CN})_3$. Da im Glycerin die drei Hydroxyle auf die drei
Kohlenstoffatome vertheilt sind, so ist ein Gleiches bezüg-
lich der eintretenden Carboxyle in der Säure der Fall; sie hat
daher die symmetrische Constitution:



Eine ungesättigte dreibasische Säure

ist die Aconitsäure, $C_3H_3(CO_2H)_3$, welche zwei Wasserstoffatome weniger als Tricarballysäure enthält. Sie findet sich in der Natur in Aconitum Napellus, in Schachtelhalmen, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe u. s. f. Entsteht beim Erhitzen der Citronensäure, $C_6H_8O_7$, unter Abspaltung von Wasser. In Wasser leicht lösliche, krystallisirbare, starke Säure, Sm.-P. 191°. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in Tricarballysäure; daher ist sie eine ungesättigte Säure von der Constitution:

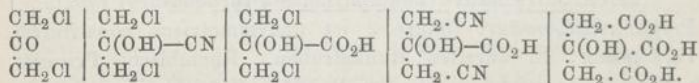


Eine Synthese der Aconitsäure aus Essig- und Oxalsäure, welche ihrer Bildung in den Pflanzen vielleicht nahe kommt, s. B. 24, 120.

B. Vierwerthige dreibasische Säuren.

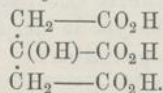
Citronensäure, *Acidum citricum*, $C_6H_8O_7 = C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$ (Scheele 1784; als dreibasisch erkannt von Liebig 1838). Findet sich im freien Zustande in den Citronen, Orangen, Preiselbeeren, gemischt mit Aepfelsäure in den Stachelbeeren u. s. f.; als Kalksalz im Waid, in Runkelrüben etc.

Synthesen: a) aus Acetondicarbonsäure und Blausäure: A. 261, 151; b) aus β -Dichloraceton, wie folgt:



Darstellung: aus dem Citronensaft mittelst des Kalksalzes; auch aus Traubenzucker durch einen gährungsartigen Vorgang mittelst gewisser Schimmelpilze (Wehmer, B. 27, R. 78).

Die Constitution der Citronensäure ergibt sich aus ihrer Beziehung zu Aconitsäure (welche aus ihr entsteht, wie Aethylen aus Alkohol) und aus den Synthesen zu:



Grosse rhombische Prismen (+ H_2O), in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether sehr schwer löslich. Wird

bei 1
höher
säure
führen

Chloro
nieder
Alkali
Deriva
sodam
welche
docum
durch
ein Py

säure
 $C_6H_8O_7$

nicht
estersy
säure,
Ester
nicht
1109;
zu vie

Grup
ableit
orden
sicht
bindu
Chlor
Cyan
eine
CN (
dopp
(Cl_2)

bei 130° wasserfrei, schmilzt dann bei 153° und zerfällt bei höherer Temperatur in Aconitsäure, ferner Kohlensäure, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, auch Aceton. Oxydationsmittel führen tiefgreifende Zersetzung herbei.

Der **citronensaure Kalk** fällt beim Kochen einer Mischung von Chlorcalcium und citronensaurem Alkali als weisses sandiges Pulver nieder. Die drei Reihen von Salzen sind wohl charakterisirt; die Alkalisalze sind wasserlöslich, die anderen meist unlöslich. Weitere Derivate sind z. B.: **Citronensäure-mono-, di- und tri-äthylester**; sodann **Acetylcitronensäureester**, $C_8H_4(O \cdot C_2H_5O)(CO_2C_2H_5)_3$, welcher unzersetzt siedet und den Alkoholcharakter der Citronensäure documentirt; **Amide** der Citronensäure u. s. f. Die letzteren gehen durch concentrirte Schwefelsäure über in Citrazinsäure, $C_6H_5NO_4$, ein Pyridinderivat (B. 17, 2681).

Anhang. C. Fünfwerthige dreibasische Säuren sind Desoxal- säure, $C_5H_6O_8$, gleich $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$, und **Oxycitronensäure**, $C_6H_8O_8$ (letztere im Rübensaft vorhanden).

D. Vier- und höher-basische Säuren kommen in der Natur nicht vor, sind aber in grösserer Zahl durch Acetessig- oder Malon- estersynthesen künstlich dargestellt worden, z. B. Aethantetracarbonsäure, Propanpentacarbonsäure, Butanhexacarbonsäure. Sie sind als Ester erhalten worden, manche in freier Form sehr unbeständig oder nicht existenzfähig. Bei einigen treten Stereoisomerien auf; s. B. 15, 1109; 17, 2781; 27, 1114; A. 214, 31. Durch Synthese ist man bis zu vierzehn-basischen Säuren gelangt (B. 21, 2111).

XII. Cyanverbindungen.

(Siehe die Tabelle auf S. 260 und 261.)

Unter dem Namen Cyanverbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich vom Cyan, C_2N_2 , ableiten lassen. Das Cyan ist ein gasförmiger Körper von ausserordentlich giftigen Eigenschaften, welcher sich in mancher Hinsicht wie ein Halogen verhält; so ist seine Wasserstoffverbindung, der Cyanwasserstoff, NCH , eine Säure, welche dem Chlorwasserstoff in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist. In vielen Cyanverbindungen spielt die einwerthige Gruppe (CN) die Rolle eines Elementes; das Cyan selbst ist als das isolirte Radical CN (oft als Cy bezeichnet) zu betrachten, welches aber die verdoppelte Formel C_2N_2 besitzt, wie ja auch ein Molecül Chlor (Cl_2) aus zwei Atomen besteht. — Die Cyangruppe vermag mit

Uebersicht über die Cyanverbindungen und

Beziehung zur Kohlensäure etc. (s. S. 278)	Stammverbindungen		
		normale Form	isomere Form
Nitril der Oxalsäure	<i>Cyan</i>	C_2N_2	—
Nitril der Ameisensäure	<i>Cyanwasserstoff</i>	$N \equiv C \cdot H$	—
	Alkoholderivate: a) Nitrile b) Isonitrile	$CH_3-C \equiv N$ —	— $CH_3-N \equiv C$
	<i>Chlor-, Brom-, Jodcyan</i>	$N \equiv C \cdot Cl$	—
$CO_2H_2 + NH_3 - 2H_2O$ (einseitiges Nitril, ev. Carbimid, s. S. 278)	<i>Cyansäure</i>	$N \equiv C-OH$	—
	Alkoholderivate: a) (fehlen) b) Isocyanate	$(N \equiv C-O \cdot CH_3)$ —	— $O=C-N \cdot CH_3$
	<i>Sulfocyansäure</i>	$N \equiv C-SH$	—
	Alkoholderivate: a) Rhodanäther b) Senföle	$N \equiv C-S \cdot C_2H_5$ —	— $S=C-NC_2H_5$
$CO_2H_2 + 2NH_3 - 3H_2O$ (Nitril und Amid ev. Carbodiimid, s. S. 278)	<i>Cyanamid</i>	$N \equiv C-NH_2$	—
	Alkylirt: a) Alkylcyanamide b) Carbodiimide	$N \equiv C-NH \cdot CH_3$ —	— $HN=C=NH^1$
$CO_2H_2 + NH_3 - H_2O$ (Amidsäure)	<i>Carbaminsäure</i>	$CO(NH_2)OH$	—
$CO_2H_2 + 2NH_3 - 2H_2O$ (Carbamid)	<i>Harnstoff</i>	$CO(NH_2)_2$	—
	<i>Thioharnstoff</i>	$CS(NH_2)_2$	—
	Alkylirt: a) Alkylthioharnstoffe b) Imidothiocarbamidverbindungen	CSN_2H_3R —	— $C(NH)_2^R$
	$CO_2H_2 + 3NH_3 - 3H_2O$ (Amidin)	<i>Guanidin</i>	$C(NH)(NH_2)_2$

1) R = Alkoholradical.

einige verwandte Kohlensäurederivate.

	Polymere Verbindungen	
	normale Form	isomere Form
<i>Paracyan</i>	$(CN)_x$	—
* <i>Tricyanwasserstoff*</i> Alkoholderivate: Tricyanwasserstoffäther	$(CNH)_x$	—
	$(CN)_3(C_2H_5)_3$	—
<i>Cyanurchlorid etc.</i>	$(CN)_3Cl_3$	—
<i>Cyanursäure</i> Alkoholderivate: a) Cyanurate b) Isocyanurate	$(CN)_3 \cdot (OH)_3$	—
	$(CN)_3 \cdot (OC_2H_5)_3$ —	— $(CO)_3 \cdot (NC_2H_5)_3$
<i>Sulfocyanursäure</i> Alkoholderivate: a) Sulfocyanurate	$(CN)_3 \cdot (SH)_3$	—
	$(CN)_3 \cdot (SC_2H_5)_3$	—
Dicyandiamid <i>Melamin</i> Alkoholderivate: a) Alkylmelamine b) Alkylisomelamine	$C_2N_2H_4$ $(CN)_2 \cdot (NH_2)_2$	— —
	$(CN)_3 \cdot (NHC_2H_5)_3$ —	— $(C:NH)_3(NC_2H_5)_3$
Polymere existieren nicht.		

den Halogenen, mit Hydroxyl, Sulphydryl (SH), Amid u. s. w. in Verbindung zu treten.

Aus den so entstehenden Verbindungen leiten sich zahlreiche andere durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff ab. Solche Derivate kommen stets in zwei isomeren, durch ihre Eigenschaften scharf unterschiedenen Formen vor, deren Isomerien grosses Interesse beanspruchen.

Ferner existiren zu den meisten dieser Verbindungen auch polymere Modificationen (s. Tabelle). Hierdurch wird die Zahl der existirenden Cyanverbindungen eine sehr grosse.

Bildung. 1. Kohlenstoff und Stickstoff vermögen sich direct mit einander nur zu verbinden, wenn man sie in Gegenwart eines Alkalis erhitzt, z. B. Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat leitet, wobei Cyankalium entsteht (besonders unter hohem Drucke).

2. Beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen entsteht das Ammoniaksalz des Cyanwasserstoffs, $\text{NH}_4 \cdot \text{CN}$.

3. Am leichtesten treten Kohlenstoff und Stickstoff in *statu nascendi* mit Metallen zusammen, so beim Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Körpern (Leder, Horn, Klauen, Wolle, Blut u. s. w.) mit Pottasche.

4. Cyanwasserstoff entsteht beim Durchschlagen electrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff, sowie bei Einwirkung der dunklen electrischen Entladung auf ein Gemisch von Cyangas und Wasserstoff.

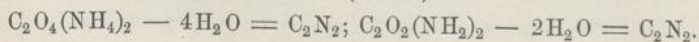
Weitere Bildungsweisen s. u.

Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten Cyanverbindungen ist das Ferrocyankalium, welches im Grossen dargestellt wird und vor dem Cyankalium den grossen Vorzug der Luftbeständigkeit und Nichtgiftigkeit besitzt.

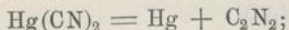
A. Cyan und Cyanwasserstoff.

Cyan, C_2N_2 . Entdeckt von *Gay-Lussac* 1815. *Vorkommen:* in den Hochofengasen.

Bildungsweisen. 1. Als Nitril der Oxalsäure aus oxalsaurem Ammoniak durch Abspaltung von Wasser (mittelst Phosphorsäureanhydrid), desgleichen aus dem Zwischengliede dieser Reaction, dem Oxamid (S. 243):



2. Durch Glühen von Silbercyanid, AgCN , oder von Quecksilbercyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (Darstellungsmethode):



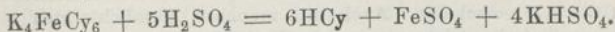
ferner auf nassem Wege durch Erhitzen einer Lösung von Kupfervitriol mit Cyankalium (B. 18, Ref. 321).

Farbloses, eigenthümlich stechend und an bittere Mandeln erinnernd riechendes Gas von enormer Giftigkeit. Spec. Gew. 1,8. Relativ leicht condensirbar. S.-P. des flüssigen Cyans -21° . Sm.-P. -34° . Brennt mit purpurn gesäumter Flamme. Löst sich in $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel unter Ausscheidung eines braunen Pulvers („Azulmsäure“), während in der Lösung Oxalsäure, daneben Ammoniak, Ameisensäure, Cyanwasserstoff und Harnstoff nachweisbar sind.

Die Bildung der Oxalsäure und des Ammoniaks beruht auf normaler Verseifung, die der Ameisensäure auf einer Verseifung secundär entstehender Blausäure. Bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd entsteht durch glatte Wasseraufnahme Oxamid. Cyan verbindet sich mit erhitztem Kalium zu Cyankalium und löst sich in Kalilauge zu Cyankalium und cyansaurem Kali. Mit Schwefelwasserstoff liefert es die Thiamide Flaveanwasserstoff, $\text{NC}-\text{CS}.\text{NH}_2$, und Rubeanwasserstoff, $\text{CS}(\text{NH}_2)-\text{CS}(\text{NH}_2)$.

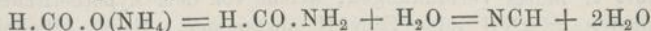
Polymer mit dem Cyan ist das Paracyan $(\text{CN})_x$, vielleicht $(\text{C}_3\text{N}_3)_2$, gleich „Dicyanur“; es ist ein amorphes braunes Pulver, welches beim Erhitzen des Quecksilbercyanids als Nebenproduct entsteht und durch stärkeres Erhitzen in Cyan übergeht.

Cyanwasserstoff, *Blausäure*, NCH . Entdeckt 1782 von *Scheele*; näher untersucht von *Gay-Lussac*. *Bildung*. 1. Aus Cyanmetallen durch stärkere Säuren; so auch durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure:



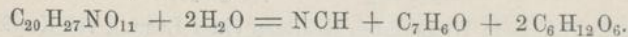
Das gebildete Ferrosulfat setzt sich mit weiterem Ferrocyankalium um zu (gegen verdünnte Säure beständigem) Ferrokalium-Ferrocyanid, $\text{FeK}_2(\text{FeCy}_6)$ (s. S. 266), so dass nur die Hälfte des Cyans in Blausäure übergeht. — Bei Anwendung von concentrirter statt verdünnter Schwefelsäure entsteht statt Cyanwasserstoff Kohlenoxyd.

2. Aus ameisensaurem Ammoniak oder Formamid durch Abspaltung von Wasser:



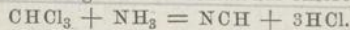
Demnach ist die Blausäure das Nitril der Ameisensäure.

3. Aus Amygdalin (s. d.) durch Spaltung unter dem Einfluss des „Emulsins“ (s. d.), neben Bittermandelöl, C_7H_6O , und Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$:



Das aus bitteren Mandeln dargestellte Bittermandelöl und dessen wässrige Lösung (als aqua amygdalarum amararum officinell) enthalten daher Blausäure.

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroform unter Druck:



5. Bei der Oxydation vieler organischer Substanzen durch Salpetersäure.

Andere Synthesen s. S. 262.

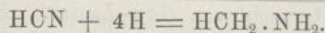
Darstellung: aus Blutlaugensalz. Zur Gewinnung der wasserfreien Säure werden die Dämpfe durch Chlorcalcium getrocknet.

Farblose, bei -15° erstarrende Flüssigkeit vom Siedepunkt $26,5^{\circ}$ und dem Spec. Gew. 0,70, welche eigenthümlich riecht und im Schlunde unangenehmes Kratzen bewirkt. Sie ist mit Wasser etc. mischbar und brennt mit violetter Flamme.

Ist wie Cyankalium eines der furchtbarsten Gifte.

In ganz reinem Zustande lässt sie sich unverändert aufbewahren, bei Gegenwart von Spuren Wasser oder Ammoniak zersetzt sie sich unter Abscheidung einer braunen Masse und Bildung von Ammoniak, Ameisensäure, Oxalsäure u. a. S. Durch Zusatz geringer Mengen von Mineralsäuren wird die wässrige Lösung haltbarer.

Mit nascirendem Wasserstoff entsteht Methylamin:



Mit Chlorwasserstoff bildet Blausäure das krystallinische Product $HCN + HCl$, welches als Imidchlorid (S. 192) der Ameisensäure, $H-C\equiv NH$, erscheint. Auch mit manchen Metallchloriden bildet sie krystallinische, leicht zersetzliche Verbindungen.

Der Cyanwasserstoff ist eine einbasische Säure; der schwach acidificirenden Natur des Cyanradicals entsprechend, werden seine Salze schon durch Kohlensäure zerlegt.

Seine *Constitutionsformel* $N\equiv C-H$ folgt aus seiner Beziehung zur Ameisensäure und zum Chloroform. Bei einigen Reactionen liefert er indess Verbindungen, welche von dem hypothetischen Isomeren $=C-NH$ oder $C\equiv N-H$ abstammen. Seine Alkohol-derivate existiren in je zwei isomeren Modificationen (Nitrile und

Isonit

 $C\equiv N-$

Cyan

mit üb

kocht

verdar

nimmt

Färbu

stimmi

schieft

wieder

(B. 25.

Man

Cyans

cyana

und F

Alkoh

Wird

zieht

salze;

unter

auch s

Wasse

Chlor

I

Cyan

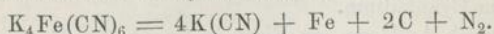
Isonitrile), die von den beiden Atomgruppierungen $H-C\equiv N$ und $C\equiv N-H$ sich ableiten. (Siehe Tabelle S. 260, und Anhang zur Cyangruppe, S. 275); ferner A. 270, 328; 287, 265.

Nachweis der Blausäure: a) Man versetzt die zu prüfende Lösung mit überschüssiger Natronlauge und etwas Eisenoxydul- und -oxydsalz, kocht auf und säuert an, wobei ev. Berliner Blau entsteht. b) Man verdampft die Lösung mit gelbem Schwefelammon völlig zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit Eisenchlorid: ev. blutrothe Färbung von Sulfoeyaneisen (s. u.).

Polymer: Tricyanwasserstoff, $(NCH)_x$. Entsteht unter bestimmten Bedingungen aus Blausäure durch Polymerisation. Weisse, schiefwinkelige Krystalle, welche beim Erhitzen über 180° sich heftig wieder in jene umlagern. Moleculargrösse wahrscheinlich $(NCH)_3$ (B. 25, 538). Derivate scheinen die sog. *Tricyanide* zu sein (B. 25, 2263).

Cyankalium, KCN. *Bildung* siehe S. 262. *Darstellung*:

1. Entwässertes Ferrocyankalium wird zum Schmelzen erhitzt:



Man kann zur Schmelze, um die Zersetzung eines Theiles des Cyans zu hindern, Pottasche fügen, erhält aber dann ein Kaliumcyanat enthaltendes Product (*Liebig'sches* Cyankalium).

2. Durch Erhitzen von Kalium in Cyangas.

3. Durch Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Kalihydrat und Fällen der wässrigen Lösung durch Alkohol.

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Würfel oder (in gegossener Form) Stangen. Wird schon an der Luft durch deren Kohlensäure zerlegt und zieht Wasser an. Die wässrige Lösung fällt fast alle Metallsalze; die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss wieder auf, unter Bildung von Doppelcyaniden (s. u.).

Cyanammonium, $CN.NH_4$. Weisse, zerfliessliche Masse. Entsteht auch aus Methan und Stickstoff durch dunkle, electriche Entladung.

Cyanquecksilber, $Hg(CN)_2$. Farblose, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Prismen. Aeusserst giftig.

Cyansilber, $Ag(CN)$. Weisser, käsiger Niederschlag, dem Chlorsilber sehr ähnlich (auch in den Löslichkeitsverhältnissen).

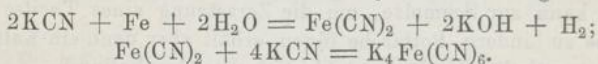
Doppelcyanide.

Die durch Auflösung der wasserunlöslichen Cyanmetalle in Cyankaliumlösung entstehenden Doppelcyanide zerfallen in zwei

Classen. Die einen werden durch verdünnte Mineralsäuren *wieder gespalten* unter Abscheidung des unlöslichen Cyanids und Bildung von Cyanwasserstoff, z. B. $\text{KCN} + \text{AgCN}$; $2\text{KCN} + \text{Ni}(\text{CN})_2$. Die anderen spalten *keine* Blausäure ab, sondern verhalten sich wie *die Salze eigenthümlicher Säuren*. Hierher gehören besonders Ferrocyanalkalium, K_4FeCy_6 (gleich $4\text{KCy} + \text{FeCy}_2$), und Ferricyanalkalium, K_3FeCy_6 (gleich $3\text{KCy} + \text{FeCy}_3$), aus denen man durch Säuren Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure (s. u.) erhält. Manche Salze der letzteren werden überhaupt durch verdünnte Säuren nicht zerlegt, z. B. Berliner Blau, wohl aber durch Kalilauge, welche das Berliner Blau in Eisenoxydhydrat und Ferrocyanalkalium umsetzt.

Ferrocyanalkalium, gelbes Blutlaugensalz, $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.
Bildung. 1. Beim Kochen von Eisenvitriollösung mit überschüssigem Cyanalkalium.

2. Durch Auflösen von Eisen in Cyanalkaliumlösung:



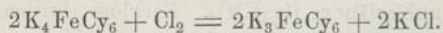
In der Technik schmilzt man stickstoffhaltige organische Körper mit Pottasche unter Zusatz von Eisen.

Citronengelbe, luftbeständige, monokline Tafeln; leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Durch conc. Salzsäure wird die **Ferrocyanwasserstoffsäure**, H_4FeCy_6 , in weissen zersetzlichen Nadeln abgeschieden. Verhalten gegen Schwefelsäure s. S. 263.

Mit Kupfersulfatlösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag von **Ferrocyan Kupfer**, $\text{Cu}_2(\text{FeCy}_6)$, *Hatchett's Braun*; mit Eisenoxydul- und -oxydsalzen charakteristische Niederschläge (s. u.).

Ferricyanalkalium, rothes Blutlaugensalz, K_3FeCy_6 , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyanalkalium:



Dunkelrothe, monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, und wirkt bei Gegenwart von freiem Alkali als kräftiges Oxydationsmittel.

Die zugehörige **Ferricyanwasserstoffsäure**, H_3FeCy_6 , bildet braune, zersetzliche Nadeln.

Ueber die *Constitution* der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kann man sich in einfacher Weise eine Vorstellung bilden durch die

Anna
cyan

Fer
sal:

Fer
sal:

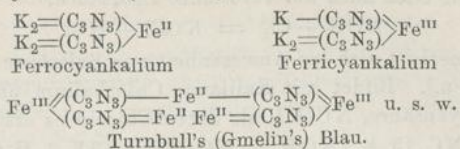
bach

entst

roth
auf
Lösu

sirba

Annahme, dass in ihnen das dreiwertige Radical $(C_3N_3)^{III}$, „Tri-cyan“, der Cyanursäure (s. S. 270) enthalten sei:

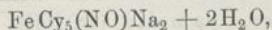


Ferro- und Ferricyanide des Eisens.

	Ferrocyanide	Ferricyanide
Ferro- salze	<i>Kaliumferro-ferricyanid,</i> $K_2Fe^{II}(FeCy_6)^{IV}$, aus $FeSO_4$ + K_4FeCy_6 ; weiss, an der Luft schnell blau, durch Uebergang in	<i>Turnbull's Blau</i> $Fe_3^{III}(FeCy_6)_2^{III}$, aus $FeSO_4$ + K_3FeCy_6 .
Ferri- salze	<i>Kaliumferri-ferricyanid,</i> $KFe^{III}(FeCy_6)$, s. u. <i>Unlösliches Berliner Blau</i> (<i>Williamson's Blau</i>), $Fe_4^{III}(FeCy_6)_3$, aus $FeCl_3 + K_4FeCy_6$; blaues kupferglänzendes Pulver. $KFe^{III}(FeCy_6)^{IV} =$ <i>wasserlösliches Berliner Blau</i> , aus Ferri- oder Ferrosalzen durch überschüssiges Ferro- resp. Ferricyankalium.	($FeCl_3 + K_3FeCy_6$ geben keinen Niederschlag, nur braune Färbung.) $KFe^{II}(FeCy_6)^{III} =$

Die Bildung des Berliner Blaus wurde bald nach 1700 von *Diesbach* zuerst beobachtet.

Durch Oxydation von Ferrocyankalium mittelst Salpetersäure entsteht Nitroprussidwasserstoffsäure, deren Natriumsalz,

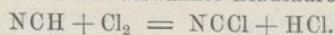


rothe wasserlösliche Prismen bildet und ein werthvolles Reagens auf Schwefelwasserstoff ist, mit dem es in alkalischer Lösung eine (vergängliche) prächtig purpurblaue Färbung giebt.

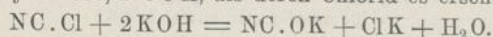
B. Halogenverbindungen des Cyans.

Chlorcyan, $NC.Cl$ (*Berthollet*). Farbloses Gas, condensirbar, S.-P. + 15,5°, in Wasser etwas löslich, von furchtbar

stechendem Geruch; entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Cyanmetalle oder auch auf verdünnte Blausäure:



Polymerisirt sich bei Anwesenheit von Salzsäure zu Cyanurchlorid (s. u.). Bildet mit Kalilauge Chlorkalium und das Kalisalz der Cyansäure, NCOH , als deren Chlorid es erscheint:



Bromcyan, NCBr . Ganz analog. Durchsichtige Prismen.
Jodcyan, NCJ . Schöne, weisse, sehr sublimationsfähige Prismen von intensivem Geruch nach Cyan und Jod. Sehr giftig. Wird erhalten aus Quecksilbercyanid und Jod, neben Quecksilberjodid.

Polymer: **Cyanurchlorid**, *Trichlorcyan*, $(\text{NC})_3\text{Cl}_3$. Erhalten aus Chlorcyan, oder durch Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff in ätherischer Lösung. Schöne weisse Krystalle, Schmelzpunkt 145° , Siedepunkt 190° , von stechendem Geruch. Zersetzt sich mit kochendem Wasser zu Salzsäure und Cyanursäure, $(\text{NC})_3 \cdot (\text{OH})_3$, als deren Chlorid es erscheint. Es enthält das dreierthige Radical $(\text{NC})_3^{\text{III}} = \text{Tricyan}$ (s. Cyanursäure).

C. Cyansäure und Cyanursäure.

Beim Erhitzen des Harnstoffs für sich oder im Chlorstromen entsteht Cyanursäure (S. 270). Wird diese der trockenen Destillation unterworfen und die Dämpfe in einer Kältemischung condensirt, so erhält man die

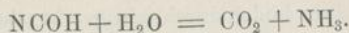
Cyansäure, NCOH , als leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit ($\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 = 3\text{NCOH}$). Sehr unbeständig; beim Herausnehmen aus der Kältemischung verwandelt sie sich unter explosionsartigem Aufkochen in eine weisse, porcellanartige Masse, das polymere Cyamelid $(\text{CONH})_x$. Letzteres zerfällt beim Erhitzen wieder rückwärts. Mit Ammoniak vereinigt sich die Cyansäure zu cyansaurem Ammoniak.

Cyansaures Kali, NCOK (häufig auch Kaliumisocyanat genannt), wird dargestellt durch Oxydation von Cyankalium in wässriger Lösung (mittelst Permanganat, A. 259, 377, oder Bichromat, B. 26, 2438) oder durch Schmelzen mit Blei- oder Mangansuperoxyd (auch von Ferrocyankalium) $(\text{NCK} + \text{O} = \text{NCOK})$. Weisse, in Alkohol und in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Mit Hydrazinsulfat entsteht Hydrazodicarbonamid, s. S. 286.

Cyansaures Ammoniak, $\text{NCO}(\text{NH}_4)$, bildet eine weisse krystallinische Masse und ist besonders interessant wegen seiner leichten Umwandelbarkeit in den isomeren Harnstoff (s. d.).

Durch Zusatz von Salzsäure zu diesen Salzen entstehen statt der freien Cyansäure ihre Verseifungsproducte Kohlensäure und Ammoniak:

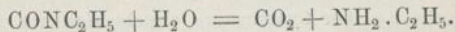


Durch Zusatz verdünnter Essigsäure wird zwar diese Zersetzung vermieden, indessen geht die Cyansäure in die polymere Cyanursäure über, deren saures Kalisalz langsam auskrystallisirt.

Von der Cyansäure können sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei isomere Classen von *Alkoholderivaten* ableiten: die *normalen* Verbindungen $\text{N}\equiv\text{C}\cdot\text{OR}$ und die *Isoverbindungen* $\text{O}=\text{C}=\text{NR}$.

I. Destillirt man cyansaures Kali mit Aethyljodid, besser mit äthylschwefelsaurem Kali, so entsteht der

Isocyansäureäthylester, „gewöhnlicher *Cyansäureäther*“, $\text{CO}\cdot\text{NC}_2\text{H}_5$, als erstickend riechende, farblose, unzersetzt bei 60° siedende, sich mit Wasser zersetzende Flüssigkeit. Dieselbe besitzt nicht die Eigenschaften eines Säureesters, sondern zerfällt durch Alkalien oder Säuren unter Aethylaminbildung:



Durch Wasser, welches in gleichem Sinne wirkt, entstehen complicirtere Harnstoffderivate; durch Ammoniak und Aminbasen Abkömmlinge des Harnstoffs (S. 281), durch Alkohol solche der Carbamidsäure (S. 279).

Constitution. Die Bildung von Aethylamin beweist, dass der Stickstoff des Cyansäureäthers mit dem Alkoholradical direct in Bindung steht, so dass seine Constitution die folgende ist: $\text{O}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Ob aber auch dem cyansauren Kali und der freien Cyansäure analoge Constitution zukommt, ist fraglich (wegen der mehrfach beobachteten leichten Umwandelbarkeit von normalen in Isoverbindungen, s. u.); theoretische Gründe machen vielmehr für die Cyansäure die Formel $\text{N}\equiv\text{C}-\text{OH}$ wahrscheinlicher, nach welcher sie als die normale (dem Chloreyan als ihrem Chlorid entsprechende) Cyansäure erscheint. Das Kaliumcyanat wäre hiernach $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{K}$.

II. *Normale Cyansäureäther* sind nicht bekannt; ein Product aus Natriumalkoholat und Chloreyan ist irrthümlich früher als *Cyanätholin*, $\text{CN}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, betrachtet worden.

Polymer: Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3$, $= (NC)_3(OH)_3$ (Scheele). Die S. 268 besprochene Bildung der Cyanursäure durch Erhitzen von Harnstoff wird leicht verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass dieser aus den Bestandtheilen von Cyansäure und Ammoniak besteht, so dass durch Abspaltung des letzteren erstere frei wird, sich aber polymerisirt.

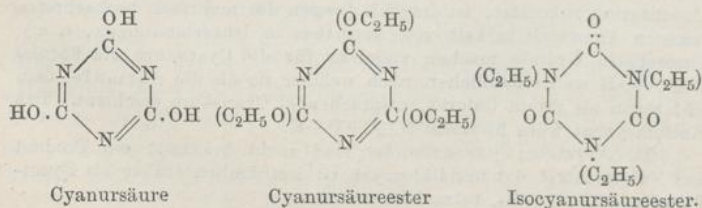
Die Cyanursäure bildet durchsichtige, krystallwasserhaltige, verwitternde Prismen ($+ 2 H_2O$), welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure. Ihr Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich, das Cuprammonsalz ist schön violett (charakteristisch). Durch längeres Kochen mit Salzsäure wird sie zu Kohlensäure und Ammoniak verseift, durch Phosphorpentachlorid in Cyanurchlorid verwandelt, aus welchem sie umgekehrt durch Wasser entsteht (s. S. 268).

Von der Cyanursäure leiten sich zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab:

1. Normale Cyanursäureester, z. B. $N_3C_3(OC_2H_5)_3$, farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht in die isomeren

2. Isocyanursäureester, *Tricarbimidäther*, z. B. $C_3O_3(NC_2H_5)_3$, übergehen. Letztere, farblose Flüssigkeiten, entstehen daher häufig statt jener, so bei der Destillation von cyanursäurem mit äthylschwefelsaurem Kali. Sie bilden sich ferner aus den Isocyanursäureäthern durch Polymerisation. — Die normalen Verbindungen geben bei der Verseifung Alkohol, die Isomeren Aethylamin.

Die *Constitution* der Cyanursäure ergibt sich aus ihren Beziehungen zum Cyanurchlorid als $(NC)_3 \cdot (OH)_3$, diejenige ihrer Alkylderivate aus ihrem Verhalten bei der Verseifung. Die normalen Verbindungen enthalten daher wie Cyanurchlorid das Radical *Tricyan*, $(CN)_3$, dessen Stickstoff- und Kohlenstoffatome man als abwechselnd einfach und doppelt an einander zu einem „geschlossenen Ring“ gebunden annimmt, während man die Isocyanursäureäther von einer hypothetischen Stammsubstanz ableitet, die aus drei „ringförmig“ mit einander verbundenen CO- und NH-Gruppen besteht (vergl. *A. W. Hofmann*, B. 18, 2755; vgl. B. 18, 3261, und Benzolderivate):



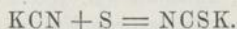
Ausser Cyanursäure und Cyamelid (S. 268) existiren noch andere *Polymere* der Cyansäure (vergl. z. B. J. pr. Chem. 32, 461).
Ferner sind in der aromatischen Reihe Abkömmlinge einer **Diisocyanssäure**, $(CO)_2 \cdot (NH)_2$, bekannt (B. 18, 764).

D. Sulfocyanssäure und Derivate.

Sulfocyanssäure, *Rhodanwasserstoffsäure*, *Thiocyanssäure*, $NC \cdot SH$, entsteht aus ihrem Quecksilbersalz durch Zerlegung mit Chlorwasserstoff. Gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche nur in verdünnter wässriger Lösung, wasserfrei nur in einer Kältemischung beständig ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt zu einem gelben amorphen Körper. In concentrirter wässriger Lösung zersetzt sie sich unter Bildung von

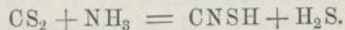
Persulfocyanssäure, $C_2N_2S_3H_2$ (gelbe Krystalle).

Sulfocyankalium, *Rhodankalium*, *Thiocyankalium*, $NCSK$. — So wie das Cyankalium sich mit Sauerstoff zu cyansaurem Kali vereinigt, so tritt es auch leicht mit Schwefel zu Sulfocyankalium zusammen, sowohl beim Zusammenschmelzen mit Schwefel wie auch schon beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung mit gelbem Schwefelammonium:



Man stellt es dar durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Schwefel. Es bildet lange, farblose, zerfliessliche Prismen, die sich in Wasser sehr leicht (unter Kälteerzeugung) und auch in heissem Alkohol leicht lösen.

Sulfocyanammonium, *Rhodanammonium*, $NCS(NH_4)$. Entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff, concentrirtem Ammoniak und Alkohol (*Millon*):



Als Zwischenproducte entstehen dithiocarbamidsaures und trithiocarbonsaures Ammoniak (s. S. 284).

Farblose, zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln. Geht beim Erhitzen auf 130 bis 140° theilweise in den isomeren Sulfoharnstoff über (Analogie mit cyansaurem Ammoniak).

Fällt aus Silbersalzen **sulfocyan-saures Silber** (weiss) und wird daher zum Titiren des Silbers benutzt (Indicator: Ferrisulfat). Giebt mit Eisenoxydsalzen eine dunkelblutrothe Färbung

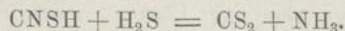
von **Kaliumferrisulfocyanat**, $2\text{Fe}(\text{CNS})_3 + 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$.
(Höchst empfindlich.)

Mercurirhodanat, $\text{Hg}(\text{NCS})_2$, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Verbrennen sein Volumen stark vergrössert (Pharaoschlängen).

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Sulfocyanate unter Bildung von Kohlenoxysulfid:



Schwefelwasserstoff zerlegt in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:



Als Sulphanhydrid der Sulfocycansäure ist zu betrachten das **Cyan-sulfid**, $(\text{CN})_2\text{S}$, welches aus Jodecyan und sulfocycansaurem Silber entsteht und farblose, leicht lösliche Tafeln von scharfem Geruch bildet.

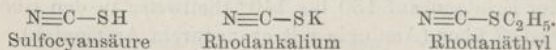
Von der Sulfocycansäure leiten sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab.

I. Durch Eintritt von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs der Sulfocycansäure entstehen die *Ester* derselben.

Sulfocycanäthyl, *Rhodanäthyl*, $\text{NC} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, wird 1) durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Rhodankalium, oder 2) durch Einwirkung von Chloreycan auf Mercaptide gewonnen. Farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, lauchartigem, stechendem Geruch und dem S.-P. 142°. Durch alkoholisches Kali ist es in normaler Weise verseifbar unter Rückbildung von Rhodankalium; bei anderen Umsetzungen bleibt jedoch das Alkoholradical mit Schwefel vereinigt.

So wirkt Wasserstoff in statu nascendi ein unter Bildung von Mercaptan, und kochende Salpetersäure oxydirt zu Aethylsulfosäure.

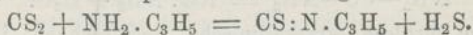
Aus der Bildungsweise 2) und den Reactionen der Sulfocycanester geht hervor, dass der Schwefel in ihnen an das Alkoholradical gebunden ist. In den Salzen ist er mithin an das betreffende Metall gebunden, in der freien Säure an Wasserstoff. Hieraus folgen die *Constitutionsformeln*:



Sulfocycansäureallylester, $\text{CN} \cdot \text{SC}_3\text{H}_5$. Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. S.-P. 161°. Verwandelt sich beim Destilliren in das isomere Senföl (s. f. S.).

II. Isomer mit den Sulfoeyanursäureestern sind die *Senföle*.

Allylsenföl (*gewöhnliches Senföl*), $\text{SC:N.C}_3\text{H}_5$. Wird aus dem Samen des schwarzen Senfes (*Sinapis nigra*) durch Destillation mit Wasser dargestellt. Bildet eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die auf der Haut Blasen zieht. S.-P. 151°. Entsteht bei der Destillation des Allylsulfoeyanats aus diesem durch Umlagerung; ferner durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das entsprechende primäre Amin, das Allylamin, nach der empirischen Gleichung:



Die Reaction erfolgt nicht direct im Sinne dieser Gleichung, vielmehr entsteht zunächst das Allylaminsalz der Allyldithiocarbaminsäure, welches durch Destillation mit Quecksilberchlorid in Senföl übergeht (siehe Dithiocarbaminsäure, S. 283).

Dem Allylsenföl sind sehr ähnlich **Aethylsenföl**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N.CS}$ (S.-P. 134°), **Methylsenföl**, CH_3NCS (fest, Sm.-P. 34°, S.-P. 119°), **N.-Propylsenföl**, S.-P. 153° etc., welche man in analoger Weise erhält.

Die Senföle entstehen auch durch Destillation alkylirter Thioharnstoffe (S. 285) mit syrupdicker Phosphorsäure (*Hofmann*, B. 15, 985) oder mit concentrirter Salzsäure.

Bei der Verseifung zerfallen die Senföle unter Rückbildung des primären Amins, aus dem sie dargestellt werden:



Mit den Thioharnstoffen (S. 285) hängen sie durch verschiedene Reactionen zusammen, desgleichen mit den Cyansäureäthern, da in diesen Sauerstoff gegen Schwefel, in ihnen umgekehrt Schwefel gegen Sauerstoff ersetzt werden kann.

Die *Constitution* der Senföle folgt aus ihren Beziehungen zu den primären Aminen; wie in diesen, so ist auch in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden; mithin ist die Constitutionsformel des Methylsenföls S=C=N-CH_3 etc. Den Senfölen liegt also eine für sich unbekanntere Isosulfoeyanursäure, SC=NH , zu Grunde.

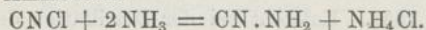
Polymer: Sulfoeyanursäure, $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{SH})_3$. Gelbes Pulver, dreibasisch; das primäre Natriumsalz krystallisirt. Bildet sich bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Schwefelnatrium, woraus die Constitution folgt. Ihr **Trimethylester** entsteht durch Polymerisation des Sulfoeyanmethyls beim Erhitzen auf 180°, neben Methylsenföl (Umlagerung). (*Hofmann*, B. 18, 2196; *Klason*, B. 19, Ref. 136.)

Auch polymere Senföle sind bekannt (*Hofmann*, B. 25, 876).

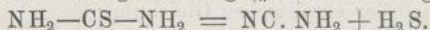
E. Cyanamid und Derivate.

Cyanamid, NC.NH_2 (*Bineau*). Das Cyanamid bildet sich:

1. Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Ammoniak:



2. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoff in wässriger Lösung („Entschwefelung“):



Es ist eine farblose, krystallinische, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, vom Sm.-P. 40° . Es verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° unter explosionsartigem Aufkochen in das polymere Dicyandiamid (s. u.), desgleichen beim Eindampfen der Lösung oder beim Aufbewahren.

Bei Einwirkung verdünnter Säuren fixirt es die Elemente des Wassers unter Bildung von Harnstoff $[\text{CN}(\text{NH}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, und in analoger Weise vereinigt es sich mit Schwefelwasserstoff (wieder) zu Sulfoharnstoff. Beim Erhitzen mit gewissen Ammoniaksalzen liefert es Guanidinsalze (S. 286).

Das Cyanamid verhält sich wie eine schwache Base, es bildet krystallinische, leicht zersetzliche Salze; gleichzeitig aber auch wie eine schwache Säure: so giebt es ein Natriumsalz, CN.NHNa , ein Blei-, ein Silbersalz etc. Letzteres hat die Formel CN_2Ag_2 und bildet ein gelbes Pulver.

Auch vom Cyanamid leiten sich zwei *isomere* Arten von *Alkoholderivaten* ab, indem Wasserstoff gegen Alkyl ersetzt wird.

I. **Methyl-, Aethyl-cyanamid** entstehen z. B. aus Monomethyl- etc. -sulfoharnstoff. **Diäthylcyanamid**, $\text{CN}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wird durch Behandlung von Cyanamidsilber mit Jodäthyl erhalten. Durch Säuren wird es zu Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin verseift; es besitzt daher die unsymmetrische *Constitution* $\text{N}\equiv\text{C—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; hieraus folgt für das Cyanamid mit grosser Wahrscheinlichkeit die dem Namen entsprechende Formel $\text{N}\equiv\text{C—NH}_2$.

II. Andere Cyanamidderivate (zumal in der aromatischen Reihe bekannt) leiten sich von einem hypothetischen Isomeren des Cyanamids, $\text{NH}=\text{C}=\text{NH}$, dem *Carbodiimid*, ab, z. B. *Carbodiphenylimid*, $\text{CN}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Sie werden gleichfalls durch Kochen mit Säuren in Kohlensäure und Amin gespalten.

Polymere. **Dicyandiamid**, *Param*, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ (s. o.), krystallirt in schönen flachen Nadeln oder Prismen, und hat wahrscheinlich

die Co
Erhitzt
Wasser
Sulfoc
in Mel

rhomb
basisch
gegen
Ammon
(CN)₃(
538.
von A
diesen
hypoth
Hierhi

N
I
[(CN)₃

F

V
der Su
Polym
die sic
selben
(„Nor
nur e
(s. Ho
isomer
zustar
stellur
(Vgl.
des V
der A
ein U
als di
in die
gemäs

die Constitution $N\equiv C-NH-C\begin{matrix} \leftarrow NH_2 \\ NH \end{matrix}$ (B. 26, 1583). Bei stärkerem Erhitzen bildet es wie das Cyanamid **Melam**, $C_6H_9N_{11}$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches auch durch stärkeres Erhitzen von Sulfocyanammonium entsteht und durch Behandlung mit Schwefelsäure in Melamin übergeht.

Melamin, *Cyanuramid*, $C_3N_6H_6$ (*Liebig* 1838), bildet glänzende, rhombische, in Alkohol und Aether unlösliche Octaëder. Es besitzt basische Eigenschaften. Durch Kochen mit Säuren wird successive Amid gegen Hydroxyl ersetzt unter Bildung von **Ammelin**, $(CN)_3(NH_2)_2OH$, **Ammelid**, $(CN)_3(NH_2)(OH)_2$, und schliesslich Cyanursäure, $(CN)_3(OH)_3$. Melamin hat daher die Constitution $(CN)_3(NH_2)_3$; B. 25, 538. Auch von ihm leiten sich wieder Alkoholderivate durch Eintritt von Alkyl an Stelle von Wasserstoff ab: *alkylirte Melamine*; und zu diesen existirt wieder eine isomere Classe von Verbindungen, welche das hypothetische „**Isomelamin**“, $[C(NH)]_3(NH)_3$, zur Stammsubstanz haben. Hierhin gehören die Polymerisationsproducte der Alkyl-Cyanamide.

Näheres: *A. W. Hofmann*, B. 18, 2755, 3217; *Rathke*, B. 20, 1056.

Das **Melam** ist ein Imid des Melamins, entsprechend der Formel $[(CN)_3(NH_2)_2]_2NH$, und geht durch Ammoniak in Melamin über.

F. Anhang. Die Isomerien in der Cyangruppe.

Wie dargelegt, leiten sich von der Blausäure, der Cyansäure, der Sulfocyansäure und dem Cyanamid, sowie von den bezüglichen Polymeren jedesmal zwei Classen isomerer Alkoholderivate ab, die sich durch ihre Spaltungsproducte scharf unterscheiden. Dieselben entsprechen eigentlich je zwei isomeren Muttersubstanzen („*Normale*“ und „*Pseudo*“-*Form*, *Ad. Baeyer*), von denen aber stets nur eine in freier Form bekannt ist, die normale Verbindung (s. *Hofmann* l. c., vgl. hierzu *Klason*, B. 20, R. 317), so dass die isomeren Formen wahrscheinlich einen labilen Gleichgewichtszustand der Atome repräsentiren, und bei Versuchen zur Darstellung daher sich gleich in die andere, stabile, Form umlagern. (Vgl. den Abschnitt über Tautomerie, S. 233.) Durch Ersetzung des Wasserstoffs gegen Alkyl werden hier meist beide Arten der Atomgruppierung existenzfähig, wengleich auch da noch ein Unterschied in der Stabilität beobachtet wird, insofern als die normalen Verbindungen sich verschiedentlich sehr leicht in die Isoverbindungen (Pseudoverbindungen) umwandeln. Demgemäss erhält man aus cyansaurem Kali direct statt des nor-

malen den Iso-Cyansäureester; Sulfocyanallyl lagert sich leicht in Allylsenföhl um, statt Cyanursäure- werden für gewöhnlich Isocyanursäureester erhalten u. s. f.

XIII. Kohlensäurederivate.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, da sie zwei Reihen von Salzen bildet, z. B. Na_2CO_3 und NaHCO_3 . Das den Salzen zu Grunde liegende Hydrat, CO_3H_2 , gleich $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ ist unbekannt, dürfte aber in der wässrigen Lösung der Säure anzunehmen sein.

Ihrer empirischen Formel nach erscheint die Kohlensäure als niedrigste Oxyssäure, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$, also der Glycolsäure homolog, und kann daher auch als Oxyameisensäure bezeichnet werden. Ihre zweibasische Natur erklärt sich daraus, dass die Carbonylgruppe ihren acidificirenden Charakter gleichmässig über beide Hydroxyle erstreckt. Da letztere an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so ist auch die Nichtexistenz des freien Hydrats nach S. 140 etc. leicht verständlich.

Die Salze der Kohlensäure, desgleichen einige ihrer Derivate, wie der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenstoffoxydsulfid, werden schon in der anorganischen Chemie betrachtet. Dagegen sind hier zu besprechen die Ester, Chloride und Amide der Kohlensäure, von denen, wie bei allen zweibasischen Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$, je zwei Arten existiren, saure und neutrale. Die letzteren sind jenen der Oxalsäure oder Bernsteinsäure sehr ähnlich und beständig, die ersteren hingegen in freier Form höchst unbeständig und fast nur in Salzen bekannt. Auch gemischte Derivate sind vielfach dargestellt, z. B. Carbamidsäureäthylester, $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$, analog Oxamäthan (S. 243).

Uebersicht:

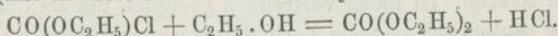
Neutrale Derivate	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Kohlensäure- äthylester	COCl_2 Chlorkohlenoxyd	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Harnstoff
Saure Derivate	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{H}\cdot\text{O}$ Aethylkohlen- säure	$\text{CO}(\text{Cl})(\text{OH})$ Chlorkohlensäure	$\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OH})$ Carbamidsäure
Gemischte Derivate		$\text{CO}(\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ Chlorkohlen- säureäthylester	$\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ Urethan

Die *Bildungsweisen* dieser Verbindungen sind meist völlig analog denjenigen der entsprechenden Derivate der einbasischen Säuren und der Oxalsäure.

A. Ester der Kohlensäure.

Kohlensäureäthylester, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung:*

1. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf Silbercarbonat.
2. Durch Einwirkung von Alkohol auf Chlorkohlensäure-ester (also indirect aus Chlorkohlenoxyd und Alkohol, s. f. S.):



Neutrale, bei 126° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und darin unlöslich ist.

Analoge **Methyl-, Propyl-** etc. -ester existiren, desgleichen Ester, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten. Die Reihenfolge des Eintritts derselben ist gleichgültig (Beweis der Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle).

Aethylkohlensäure, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})$. Entspricht völlig der Aethylschwefelsäure, ist aber weit unbeständiger und daher nur in Salzen bekannt.

Das **äthylkohlensaure Kali**, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OK})$, entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in alkoholische Kaliumäthylatlösung: $\text{CO}_2 + \text{KOC}_2\text{H}_5 = \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K}$. Perlmutterglänzende Blättchen, welche schon durch Wasser in Kaliumcarbonat und Alkohol gespalten werden.

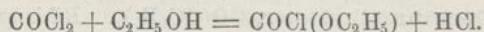
B. Chloride der Kohlensäure.

Kohlenstoffoxychlorid, *Chlorkohlenoxyd, Phosgen*, COCl_2 (*Davy*). Analog dem Succinylchlorid, oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 . Entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor im Sonnenlichte etc., ferner durch Oxydation von Chloroform mit Chromsäure und aus Tetrachlorkohlenstoff durch rauchende Schwefelsäure. Farbloses Gas, unter $+8^\circ$ flüssig, von äusserst heftigem, erstickendem Geruch. In Benzol löslich. Zersetzt sich als Säurechlorid mit Wasser zu Kohlensäure und Salzsäure.

Führt Säurehydrate unter Wasserabspaltung in ihre Anhydride über. Verwandelt Aldehyd in Aethylidenchlorid. Dient zur Darstellung von Farbstoffen. Giebt mit secundären Fettaminen Harnstoffe, mit secundären, aromatischen Aminen Carbamidchloride (B. 20, 783).

Chlorkohlensäure, $\text{COCl}(\text{OH})$, das saure Chlorid der Kohlensäure, analog Chloroxalsäure (Tab. S. 241), besitzt zu grosse Tendenz zum Zerfall in Kohlensäure und Salzsäure, als dass sie

frei oder in Salzen bestehen könnte. Hingegen bildet sie als einbasische Säure Ester, z. B. Chlorkohlensäureäthylester, *Chlorameisensäureester*, $\text{CO}(\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, gleich $\text{Cl}-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, welcher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf absoluten Alkohol entsteht (*Dumas* 1833):



Flüchtige, heftig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 93°. Er reagirt ganz als Säurechlorid und wird als solches schon durch Wasser zersetzt. Ist daher vortrefflich geeignet, um die Carboxylgruppe synthetisch in viele Verbindungen einzuführen.

Die Chlorkohlensäuremethyl- etc. -ester sind sehr ähnlich.

C. Amide der Kohlensäure.

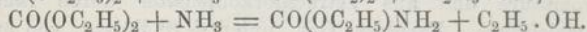
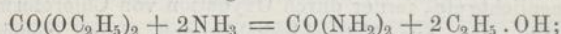
Das neutrale Amid der Kohlensäure ist der Harnstoff oder das Carbamid, das saure Amid (Amidsäure) die Carbamidsäure.

Als Imid der Kohlensäure erscheint die (nur in Derivaten bekannte) Imidokohlensäure, $\text{C}(\text{NH})\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (*Sandmeyer*, B. 19, 862); ferner die hypothetische Nebenform der Cyansäure, $\text{CO}:\text{NH}$ (s. Tab. S. 260); als Diimid diejenige des Cyanamids, $\text{C}(\text{NH})_2$, während man die Cyansäure als halbseitiges Nitril und das Cyanamid als Amid dieses Nitrils aufzufassen hat (s. das.). Das Amidin (s. S. 194) der Kohlensäure ist das Guanidin.

Das „*Orthoamid*“ der Kohlensäure, $\text{C}(\text{NH}_2)_4$,* ist seither unbekannt, statt seiner entsteht Guanidin.

Die *Bildung* des Harnstoffs und der Carbamidsäure ist völlig analog derjenigen der Säureamide im Allgemeinen:

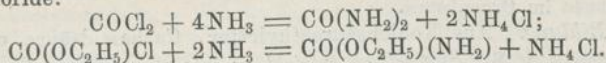
1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester:



2. Durch Abspaltung von Wasser aus (kohlensaurem oder carbamidsaurem Ammoniak. Kohlensäure und Ammoniak vereinigen sich in trockener Form direct zu carbamidsaurem Ammoniak (sogenanntem wasserfreiem, kohlensaurem Ammoniak), $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{OH}$, NH_3 . Dies geht durch Erhitzen auf 135° oder durch den Einfluss eines elektrischen Wechselstroms in Harnstoff über:



3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlensäurechloride:



Carbamidsäure, Carbaminsäure, CO(NH₂)OH. Das Ammonsalz (s. o.), eine weisse Masse, dissociert schon bei 60° in Ammoniak und Kohlensäure. Seine wässerige Lösung fällt Chlorcalciumlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, da Calciumcarbamid löslich ist; erhitzt man indess, so tritt Verseifung in Kohlensäure und Ammoniak ein, und Calciumcarbonat fällt nieder. — Der Aethylester der Carbamidsäure ist das

Urethan, CO(NH₂)(OC₂H₅). Bildung nach (3.) (*Dumas* 1833). Entsteht auch durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkohol, sowie aus Harnstoffnitrat durch Natriumnitrit bei Gegenwart von Alkohol. Grosse Tafeln, Sm.-P. 47 bis 50°, siedet unzersetzt. In Wasser etc. leicht löslich. Wirkt schlaferregend.

Ein Wasserstoffatom ist gegen Natrium austauschbar. Durch Salpetersäure entsteht Nitrourethan, NO₂.NH.CO₂C₂H₅, aus welchem das *Nitramid*, NO₂.NH₂, dargestellt wurde (*Thiele*, B. 27, 1909). Urethan kann an Stelle von Cyansäure zu gewissen synthetischen Reactionen verwendet werden (B. 23, 1856).

Analoge Carbamidsäure-methyl- etc. -ester sind bekannt. Sie werden alle durch Alkalien leicht verseift und gehen beim Erhitzen mit Ammoniak in Harnstoff über.

Carbamidchlorid, CO(NH₂)Cl, entsteht aus Cyansäure und Salzsäure (*Wöhler*, A. 45, 357), ferner aus Phosgen und Salmiak bei 400° (Ann. 244, 29). Es bildet eine farblose Flüssigkeit oder lange Nadeln vom Sm.-P. 50° und S.-P. 61 bis 62°, von stechendem Geruch. Es reagirt heftig mit Wasser, bildet mit Alkoholen Urethane und dient zur Synthese aromatischer Säuren.

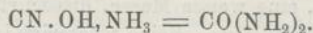
Aethylcarbamidsäureäthylester, CO(NH.C₂H₅)(OC₂H₅) (*Aethylurethan*), flüssig, S.-P. 175°, entsteht z. B. durch Erhitzen von Cyansäureäther mit Alkohol auf 100° (directe Vereinigung).

Imidodicarbonsäurediäthyläther, NH(CO₂C₂H₅)₂, ist das dem Urethan als Amid entsprechende Imid (vgl. Diacetamid). Es entsteht aus der Natriumverbindung des Urethans durch Chlorkohlensäureester. Weisse Krystalle, Sm.-P. 50°. Durch einmalige Amidbildung (Austausch von O₂H₅ gegen NH₂) leitet sich daraus der Allophansäureester, durch zweimalige Amidbildung das Biuret ab.

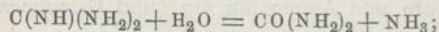
Harnstoff, Carbamid, CO(NH₂)₂. Im Harn aufgefunden 1773. Ist enthalten im Harn der Säugethiere, Vögel und einiger Reptilien, sowie in einigen anderen thierischen Flüssigkeiten.

Der erwachsene Mensch producirt täglich etwa 30 g. Harnstoff ist das Endproduct der oxydativen Spaltung der stickstoffhaltigen Verbindungen im Organismus.

Bildung. Aus Kohlensäureäthylester, Carbamidsäure und Phosgen, s. v. S. *Synthetisch entsteht er aus cyansaurem Ammoniak durch Umlagerung* beim Erwärmen oder Aufbewahren der wässerigen Lösung (*Wöhler* 1828, s. S. 1 und 269):



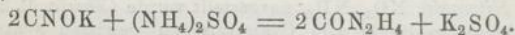
Entsteht ferner aus Cyanamid und Wasser (S. 274); aus Thioharnstoff durch Kaliumpermanganat (S. 285); durch partielle Verseifung von Guanidin (S. 286):



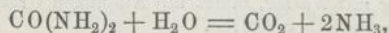
durch Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd, durch Spaltung von Kreatin (S. 287) mit Alkali, durch Oxydation von Harnsäure etc.

Darstellung. 1. Aus Harn durch Eindampfen, Zusatz von Salpetersäure und Zerlegen des abgeschiedenen und gereinigten salpetersauren Harnstoffs mit Baryumcarbonat.

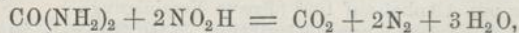
2. Aus Kaliumcyanat und somit aus Ferrocyanalium durch Erwärmen der Lösung mit Ammonsulfat (*Darstellung: B. 26, R. 779*):



Harnstoff bildet lange rhombische Prismen oder Nadeln von kühlendem Geschmack, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, nicht aber in Aether löslich. Sm.-P. 132°; sublimirt im Vacuum unzersetzt; bei stärkerem Erhitzen entstehen Ammoniak, Cyanursäure, Biuret (S. 282) und Ammelid (S. 275). Als Säureamid wird Harnstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren oder Ueberhitzen mit Wasser verseift:



und durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Stickstoff übergeführt:



desgleichen durch Natriumhypochlorit oder -bromit (*Davy, Knop*).

Auf der Messung des gebildeten Stickstoffs beruht die *Hüfner'sche* Harnstoffbestimmung (s. J. pr. Ch. (2) 3, 1; vgl. a. B. 24, R. 330).

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° verwandelt sich der Harnstoff wieder in Cyansäure (Kalisalz) und Ammoniak.

Der basische Charakter des Ammoniaks ist im Harnstoff durch den Einfluss des (negativen) Carbonyls erheblich geschwächt.

Unter den Salzen des Harnstoffs mit Säuren sind zu erwähnen:

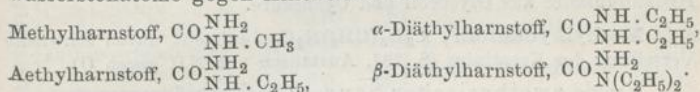
leicht,
phosph
Basen
endlich
Harnst
Harnst
stoff-C
stofflö
2 CO N
stoffti
I
conc.
schaft
wasse
Methy
Aethy
synth
Cyans
ferner
flüssig
der b
der G
radica
hydra
carbo
Conde
Isolir
Carb
säure
Carb
so re
stehe
auf I
chlor

Harnstoffnitrat, $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{HNO}_3$, glänzende weisse Blätter, in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslich; ferner das **salzsaure, oxalsaure und phosphorsaure Salz**. — Wie das Acetamid bildet Harnstoff aber auch mit Basen Salze, besonders mit Quecksilberoxyd (z. B. $\text{CON}_2\text{H}_4 + 2\text{HgO}$); endlich liefert er mit Salzen krystallisirende Verbindungen, z. B. **Harnstoff-Chlornatrium**, $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (glänzende Prismen), **Harnstoff-Silbernitrat**, $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{AgNO}_3$ (rhombische Prismen), **Harnstoff-Quecksilberchlorid** u. s. f. Der in einer neutralen wässerigen Harnstofflösung durch Mercurinitrat entstehende Niederschlag hat die Formel $2\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{HgO}$. Auf seiner Bildung beruht die Harnstofftitration nach *Liebig* (s. *Pflüger* u. *Bohland*, Arch. f. Phys. 38, 575).

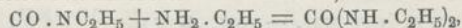
Isomer mit Harnstoff ist das Amidoxim Isuret (S. 195).

Nitroharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$, durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Harnstoffnitrat erhalten, besitzt die Eigenschaften einer starken Säure. *Thiele*, A. 288, 267.

Alkylierte Harnstoffe entstehen durch Austausch der Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale:



Man erhält sie nach dem Vorbilde der *Wöhler'schen* Harnstoffsynthese durch Vereinigung von Cyansäure mit Aminen, oder von Cyansäureestern mit Ammoniak oder Aminen, z. B.:



ferner aus Aminen und Phosgen.

Sie sind dem Harnstoff zum Theil sehr ähnlich, zum Theil aber flüchtig und destillirbar. Ihre *Constitution* ergibt sich aus der Natur der bei der Verseifung entstehenden Producte, unter Berücksichtigung der Gesetzmässigkeit (S. 111), dass an Stickstoff gebundene Alkoholradicale durch verseifende Mittel von diesem nicht abgespalten werden.

Hydrazinderivate des Harnstoffs. Aus Kaliumcyanat und Hydrazinhydrat entsteht **Semicarbazid**, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, besser „*Semicarbohydrazid*“ genannt, eine Base, Sm.-P. 96°, deren hydrazonartige Condensationsproducte mit Ketonen gut krystallisiren und so zur Isolirung der letzteren verwendbar sind (A. 283, 1). Analog entsteht **Carbazid**, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2$, (besser „*Carbohydrazid*“), aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat. Sm.-P. 152°. Ueber (wirkliches) **Carbazid**, CON_6 , s. B. 27, 2684.

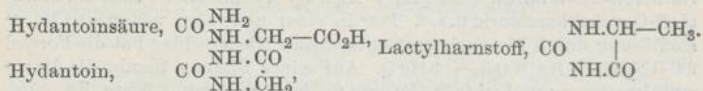
Diäthylsemicarbohydrazid s. S. 128.

Säurederivate. Treten in den Harnstoff Säureradiale ein, so resultiren seine Säurederivate oder „*Ureide*“. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Harnstoff, oder auch durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf ein Gemisch von Harnstoff und der Säure. Sie

correspondiren in ihren Eigenschaften dem Diacetamid (S. 192). Hierhin gehören:

Acetylarnstoff, $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$; Allophansäure, $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{H})$.

Auch zweiwerthige einbasische Säuren bilden Ureide, sowohl als Alkohole, wie als Alkohole und Säuren gleichzeitig:

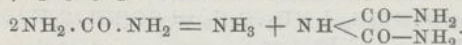


Hydantoin, *Glycolylarnstoff*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (Nadeln, neutral), und **Hydantoinssäure**, *Glycolursäure*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ (Prismen), sind Derivate der Glycolsäure; ersteres geht durch partielle Verseifung in Hydantoinssäure über; durch weitere Verseifung tritt Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Glycocoll ein. Sie bilden sich aus gewissen Harnsäurederivaten (Allantoin) durch Jodwasserstoff, und auch synthetisch; z. B. Hydantoinssäure aus Glycocoll und Cyansäure.

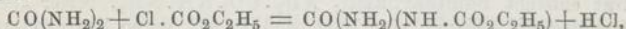
Methylhydantoin, $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}_2$, entsteht durch schwache Verseifung des Kreatinins (S. 287, Austausch von NH gegen O).

Ureide zweibasischer Säuren: s. Harnsäuregruppe.

Biuret, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$, entsteht beim Erhitzen des Harnstoffs auf 160° :



Weisse Nadeln (+ H_2O), in Wasser oder Alkohol leicht löslich. Die alkalische Lösung giebt mit wenig Kupfersulfat eine schöne violett-rothe Färbung („Biuretreaction“), welche auf Bildung eines basischen Kupferkaliumsalzes: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot 2\text{KOH}$ beruht (B. 29, 299). — Das Biuret entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die **Allophansäureester** (S. 279), die aus Harnstoff und Chlorkohlensäureestern:



als krystallinische, in Wasser schwer lösliche Verbindungen erhalten werden. Die Allophansäure ist in freier Form unbekannt. Das Biuret kann als Amid derselben betrachtet werden.

D. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure.

Zu den meisten beschriebenen Kohlensäurederivaten existiren analoge Verbindungen, in denen der Sauerstoff jener ganz oder theilweise gegen Schwefel ersetzt ist. Sie sind vielfach wieder in freier Form unbeständig, wegen zu leichter Verseifbarkeit zu Kohlensäure oder Kohlenoxysulfid oder Schwefelkohlenstoff, da-

gegen
letzte
liefer
sonde
sprecl

man
Isome
alkyli
zu G
bekar

Stamm

Tr

Ca

Di

Ca

M

CSO₂H₃CS₂OH₂

TH

TH

die G

dung

amid

carbo

tungs

amid

moni

säur

(S. 28

von C

CCl₃-

wird.

gegen in Salzen oder wenigstens in Estern bekannt. Soweit letztere ein Alkoholradical an Schwefel gebunden enthalten, liefern sie bei der Verseifung nicht die entsprechenden Alkohole, sondern Thioalkohole, dem innigen Charakter jener Bindung entsprechend.

Unter diesen Estern existiren zahlreiche *Isomeren*. So kennt man zwei Arten von Mono- wie von Dithiocarbonsäureestern, Isomere der Thio- und Dithiocarbamidsäureester, sowie der alkylirten Sulfoharnstoffe (Imidocarbamidsäurederivate). Von den zu Grunde liegenden Säuren etc. selbst ist nur je eine Form bekannt: s. „Tautomerie“ und S. 275.

Uebersicht über die (zum Theil nur in Derivaten bekannten) Stammsubstanzen:

$\text{CS}_2\text{O}_2\text{H}_2$	{	Trithiocarbonsäure, $\text{CS}(\text{SH})_2$	{	CS_2NH_2	Dithiocarbamidsäure, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$	
		Carbonyldithiosäure, $\text{CO} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$			Imidocarbondithiosäure, $\text{C}(\text{NH}) \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{matrix}$	
		Dithiocarbonsäure, $\text{CS} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$			Carbamidmonothiosäure, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$	
		Carbonylmonothiosäure, $\text{CO} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$			Monothiocarbamidsäure, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$	
		Monothiocarbonsäure, $\text{CS} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$			Imidocarbonmonothiosäure, $\text{C}(\text{NH}) \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	
			{	CSN_2H_4	Thiophosgen, CSCl_2	Thiocarbamid, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$
		Thiocarbamidchlorid, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$			Imidocarbamidthiosäure, $\text{C}(\text{NH}) \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$	

Diese Verbindungen sind dreierlei Art. Die einen enthalten die Gruppe $\text{C}=\text{S}$: „*Thiocarbon-*“ und „*Thiocarbamid-*“verbindungen; die anderen die Gruppe $\text{C}=\text{O}$: „*Carbonyl-*“ und „*Carbamid-*“verbindungen; die dritten die Gruppe $\text{C}=\text{NH}$: *Imidocarbon-* und *Imidocarbamid-*verbindungen (s. Ann. 211, 85).

Die Constitution der Verbindungen ergibt sich aus ihren Spaltungsproducten bei der Verseifung. So zerfällt Methylthiocarbamid, $\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{NH}.\text{CH}_3)$, in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Methylamin, während der isomere Imidocarbamidthiosäuremethylester, „Imidocarbamidthiomethyl“, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{S}.\text{CH}_3)$ (S. 285), z. B. leicht in Cyanamid und Methylsulphydrat zerfällt.

Thiophosgen. *Thiocarbonchlorid*, CSCl_2 . Durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entsteht zunächst die Verbindung CCl_3-SCl , welche dann mit Zinnchlorür in Thiophosgen übergeführt wird. Letzteres ist eine rothe, leicht bewegliche, stark rauchende

192).

CO₂H).

owohl

-CH₃.

), und

erivate

ntoin-

säure,

säure-

; z. B.

wache

f 160°:

öslich.

iolett-

ischen

, 299).

uf die

säure-

Cl,

halten

Das

e.

stiren

oder

er in

it zu

, da-

Flüssigkeit von süßlichem Geruch, welche die Schleimhäute angreift. Siedepunkt etwa 68 bis 74°. Ist dem Phosgen im chemischen Verhalten sehr ähnlich, aber gegen Wasser viel beständiger; es wird selbst von heissem Wasser nur allmählig zerlegt. Mit Ammoniak bildet es Rhodan- ammon, nicht Thioharnstoff. Vgl. B. 20, 2376; 21, 337.

Geschwefelte Kohlensäuren. Die Trithiocarbonsäure besteht aus den Bestandtheilen von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, so dass der Schwefelkohlenstoff als ihr Sulfanhydrid erscheint. Die zweifach geschwefelten Kohlensäuren erscheinen als $CS_2 + H_2O$ oder $COS + H_2S$, die einfach geschwefelten als $COS + H_2O$ oder $CO_2 + H_2S$. Demgemäss vereinigt sich CS_2 mit Na_2S zu CS_3Na_2 , mit KSC_2H_5 zu $CS(SC_2H_5)SK$, mit KOC_2H_5 (alkoholischer Kalilösung) zu $CS(OC_2H_5)SK$, xanthogensaurem Kali. In ähnlicher Weise verbinden sich Kohlenoxysulfid, COS , und Thiocarbonchlorid, $CSCl_2$, mit Mercaptiden resp. Alkoholaten.

Trithiocarbonsäure, Sulfokohlensäure, CS_3H_2 , ist ein braunes, in Wasser unlösliches, leicht zersetzliches Oel; ihr

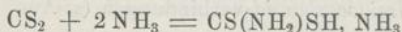
Aethylester, $CS_3(C_2H_5)_2$, eine bei 240° siedende Flüssigkeit.

Xanthogensaures Kali, $CS(OC_2H_5)SK$ (Zeise, Bildung s. oben), bildet schöne, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliche, farblose Nadeln. Mit Kupfersulfat entsteht das Kupferxanthogenat als gelber (daher der Name) unbeständiger Niederschlag. Verwendung: beim Indigodruck.

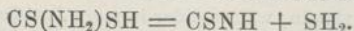
Mit Chloräthyl entsteht der neutrale Ester $CS(OC_2H_5)(SC_2H_5)$. Die freie Xanthogensäure, Xanthonsäure, $CS(OC_2H_5)SH$, ist ein in Wasser unlösliches, schon bei 25° in $CS_2 + C_2H_5.OH$ zerfallendes Oel.

Geschwefelte Carbamidsäuren. Das Ammonsalz der

Dithiocarbamidsäure, $CS(NH_2)SH$, entsteht durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in Alkohol:



(siehe S. 271). Die freie Säure ist ein röthliches Oel, das sich leicht in Rhodanwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt:



In analoger Weise vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen zu den Aminsalzen alkylirter Dithiocarbamidsäuren. So entsteht mit Aethylamin äthylidithiocarbamidsaures Aethylamin, $CS(NH.C_2H_5)SH$, $NH_2C_2H_5$. Werden solche Salze erhitzt, so bilden sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung Dialkylthioharnstoffe, z. B. $CS(NHC_2H_5)_2$, Diäthylthioharnstoff; wird ihre Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so fallen die Quecksilbersalze der Säuren nieder,

welche
sprech

die let

Säure.
als X
xanti

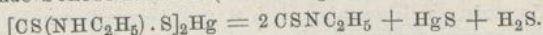
(Reyn
weise
steht
saure

Die U
ein u
umge
steht

Rhon
glänz
bitte:
verse
Kalt
oxyd
mit
Quec
wirk
s. S.
es be
zurü

ihm
carbo
grup
Verb
thioh
säure

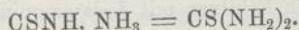
welche beim Kochen mit Wasser in Quecksilbersulfid und das entsprechende Senföl zerfallen (Darstellung der letzteren s. S. 273):



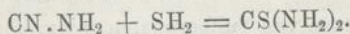
Secundäre Amine vermögen auch alkylirte Dithiocarbamidsäuren, die letzteren aber nicht, Senföle zu liefern (S. 273).

Dithiurethan, $\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$, ist der Aethylester obiger Säure. Als Thiurethan bezeichnet man den Ester $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$; als Xanthogenamid dessen Isomeres, $\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Methylxanthogenamid ist dann beispielsweise $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ etc.

Thiocarbamid, *Sulfoharnstoff*, *Thioharnstoff*, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (*Reynolds*), ist das Analogon des Harnstoffs. Seine Bildungsweisen sind denjenigen des letzteren durchaus ähnlich. So entsteht es aus sulfocyanurem Ammoniak wie Harnstoff aus cyanurem Ammoniak:



Die Umlagerung tritt aber erst bei höherer Temperatur (130°) ein und bleibt unvollständig, da Thiocarbamid beim Schmelzen umgekehrt Sulfocyanammonium zurückbildet (s. S. 271). Entsteht ferner aus Schwefelwasserstoff und Cyanamid:



Rhombische, sechsseitige Prismen, in unreiner Form lange, seidenglanzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bitter schmecken und neutral reagiren. Sm.-P. 172° . Leicht verseifbar zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Kaltes Kaliumpermanganat führt in Harnstoff über. Quecksilberoxyd entzieht Schwefelwasserstoff unter Cyanamidbildung. Bildet mit Säuren als schwache Base Salze, aber auch als Säure mit Quecksilberoxyd etc.; vereinigt sich ferner mit Salzen. Einwirkung von Jodmethyl führt zum Imidocarbamidthiomethyl s. S. 283 (*Berthsen* und *Klinger*). Durch alkoholisches Kali wird es bei 100° in Rhodanwasserstoff (Rhodankalium) und Ammoniak zurückverwandelt.

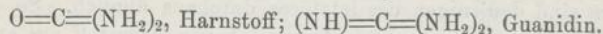
Bei einzelnen Reactionen verhält sich Thioharnstoff so, als wenn ihm die tautomere Constitutionsformel einer hypothetischen *Imidocarbamidthiosäure*, $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{SH})$, zukäme. Letzterer Atomgruppierung entsprechend constituirt sind die Imidocarbamidthioalkylverbindungen (s. o.).

Auch normale *Alkylthioharnstoffe* sind bekannt, z. B. Methylthioharnstoff (weisse Prismen). Manche derselben zerfallen mit Salzsäure oder Phosphorsäure in Amin und Senföl (S. 273).

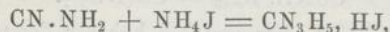
Ferner kennt man Säurederivate des Thioharnstoffs, wie **Acetylthioharnstoff**. Hierhin gehört z. B. das synthetisch darstellbare **Sulphydantoin**, welches aber dem S. 282 besprochenen Hydantoin nur unvollkommen analog ist, da es ein Derivat der Imidocarbamidthiosäure ist und bei der Spaltung Thioglycolsäure liefert, entsprechend der Formel $C(NH) \begin{matrix} \text{NH-CO} \\ \text{S-CH}_2 \end{matrix}$

E. Amidine der Kohlensäure.

Guanidin, CH_5N_3 , $= C(NH)(NH_2)_2$ (*Strecker* 1861). Kann auch als Imidoharnstoff (Imidocarbamid) bezeichnet werden:



Bildung. Aus Guanin (s. S. 293) durch oxydative Spaltung; aus Cyanamid durch Erhitzen mit Jodammonium:



daher aus Jodcyan und Ammoniak. *Darstellung* aus Sulfoharnstoff durch Erhitzen mit Sulfocyanammonium auf 180 bis 190°. $CS.(NH_2)_2 + NH_3$, $CNSH = C(NH)(NH_2)_2$, $CNSH + H_2S$, daher beim Erhitzen von Sulfocyanammonium für sich auf diese Temperatur (*Volhard*). — *Nachweis*: B. 25, 658.

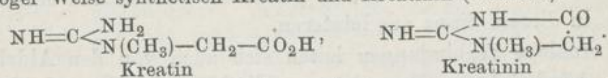
Guanidin ist eine sehr starke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, krystallisierbare Base, welche an der Luft zerfließt und Kohlensäure absorbiert und sich mit einem Aequivalent Säure zu Salzen verbindet. Besonders schön krystallisiert das **Guanidincarboxat**, $(CH_5N_3)_2, H_2CO_3$ (quadratische Säulen). — Guanidin ist leicht verseifbar, zunächst zu Harnstoff und Ammoniak, dann zu Kohlensäure und Ammoniak.

Die fettsauren Guanidinsalze gehen beim Erhitzen in die charakteristisch krystallisierenden *Guanamine* über (B. 25, 534).

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Guanidinitrat entsteht **Nitroguanidin**, $NH_2.C(NH)(NH.NO_2)$, welches durch Reduction **Amidoguanidin**, $NH_2.C(NH)(NH.NH_2)$, liefert. Letzteres zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in *Hydrazin*, N_2H_4 , Ammoniak und Kohlensäure und giebt mit salpetriger Säure **Diazoguanidin**, $NH_2.C(NH)(NH.N=N.OH)$, welches durch Alkali in Wasser, Cyanamid und *Stickwasserstoffsäure*, N_3H , siehe S. 221, gespalten wird. Aus Amidoguanidin sind ferner das orangefelbe **Azodicarbonamid**, $NH_2CO-N=N-CONH_2$, sowie das farblose **Hydrazodicarbonamid**, $NH_2CO-NH-NH-CONH_2$, zugänglich (*Thiele*, A. 270, 1; 271, 27; 273, 133).

Zahlreiche alkylierte Guanidine sind dargestellt worden (aus Cyanamid und Aminen etc.). Dieselben zerfallen beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff in Thioharnstoff und Amine (s. Amidine). Ersterem entspricht der **Azodicarbonsäureester**, $N_2(COOC_2H_5)_2$ (B. 27, 773).

Durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Glycocoll entsteht **Glycocyamin**, $C(NH) \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH-CH_2-CO_2H \end{matrix}$ welches unter Wasserverlust **Glycocyamidin** bilden kann, $C(NH) \begin{matrix} NH-CO \\ | \\ NH-CH_2 \end{matrix}$. Verwendet man statt des Glycocolls dessen Methylderivat, das *Sarkosin*, so erhält man in analoger Weise synthetisch Kreatin und Kreatinin (*Volhard*):



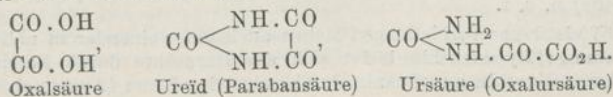
Kreatin, $C_4H_9N_3O_2$ (*Chevreul*), ist namentlich im Muskel-saft enthalten, und aus Fleischextract zu gewinnen (*Liebig*). Glänzende Prismen (+ H_2O), neutral, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol schwer löslich; Geschmack bitter. — Durch Erwärmen mit Säuren verliert es Wasser unter Bildung von

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, welches ein ständiger Bestandtheil des Harns ist und ein charakteristisches Chlorzinkdoppelsalz $2C_4H_7N_3O + ZnCl_2$, bildet. Es ist eine starke Base, löst sich in Wasser und Alkohol viel leichter als Kreatin, und wird durch Wasseraufnahme wieder in letzteres übergeführt.

Durch mässige Verseifung entstehen aus Kreatinin Ammoniak und Methylhydantoin, aus Kreatin Harnstoff und Sarkosin.

F. Harnsäuregruppe.

Wie die zweibasischen Säuren: Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure mit Ammoniak Amide bilden, so können sie auch mit dem Ammoniakderivat Harnstoff zu amidartigen Verbindungen zusammentreten. Dabei werden entweder zwei Molecüle Wasser abgespalten, so dass kein Carboxyl mehr vorhanden bleibt, oder es wird nur ein Molecül Wasser eliminirt, so dass noch eine Carboxylgruppe dem Molecül verbleibt. Im ersteren Falle entstehen die sogenannten „*Ureide*“, im letzteren die sogenannten „*Ursäuren*“; z. B. aus Oxalsäure die Parabansäure und Oxalursäure:



Von der Malonsäure leitet sich analog ab die Barbitursäure ($C_4H_4N_2O_3$, Ureid), von der Tartronsäure die Dialursäure ($C_4H_4N_2O_4$, Ureid) und von der Mesoxalsäure das Alloxan ($C_4H_2N_2O_4$, Ureid) und die Alloxansäure ($C_4H_4N_2O_5$, Ursäure).

Es sind dies feste, meist schön krystallisirte Verbindungen von normalem Amidcharakter, welche daher durch Verseifung leicht rückwärts in Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) und die betreffende Säure gespalten werden. Die Ursäuren können als halbverseifte Ureide betrachtet werden und entstehen auch in diesem Sinne aus letzteren.

Analoge Verbindungen leiten sich auch von den Aldehyd- resp. Alkoholsäuren Glyoxylsäure, $CH(OH)_2-CO_2H$, und Glycolsäure, $CH_2(OH)-CO_2H$, ab, von letzterer das Hydantoin (Ureid) und die Hydantoinensäure (Ursäure), s. S. 282, von ersterer die Allantursäure, $C_3H_4N_2O_3$; nur zeigen sie ein etwas anderes Verhalten bei der Verseifung (s. daselbst).

Ausser diesen sogenannten „*Monureiden*“ existiren auch „*Diureide*“, d. h. Verbindungen, in welche zwei Molecüle Harnstoff eingetreten sind. Es sind das

die Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, und ihre nahen Verwandten: Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, Theobromin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, Caffein, $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O$, und Guanin, $C_5H_5N_5O$; ferner die Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$, das Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7$, das Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$, und andere Verbindungen.

Vorkommen. Manche Diureide kommen in der Natur vor. Die Harnsäure ist im Harn der Fleischfresser, dem Guano, den Schlangensexcrementen, in Harnsteinen und Gelenkconcretionen, auch im Blut und Muskelsaft der Carnivoren enthalten; das Xanthin in geringer Menge im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen u. s. f., fast stets in Begleitung von Hypoxanthin; das Guanin im Guano; das Carnin im Fleischextract. Theobromin findet sich in den Cacaobohnen (Theobroma Cacao), Caffein in den Kaffeebohnen, dem Thee, dem Paraguaythee (Ilex paraguayensis), in der Guarana (den Früchten von Paullinia sorbilis) u. s. f.

Viele dieser Verbindungen stehen auch unter einander in näherer Beziehung; Hypoxanthin bildet sich aus Harnsäure durch Natriumamalgam, Xanthin aus Guanin durch salpetrige Säure (Austausch von

NH ge
Hypox

erwäh
stoff,

mit S
Alloxa

Methy
zusam

Dialur
durch

säure
austrit

und d
ziehen

komm
(aus M

durch
essiges

Methy
und F

Xanth
]

Ureid
Synth

Harns
compl

NH
CO

NH
H

Dimet
säure

C(OH)
C(OH

oder

Anwe
dass e

dass e
deren

Be

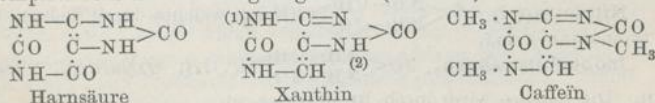
NH gegen O), Theobromin und Caffein aus Xanthin durch Methylierung; Hypoxanthin aus Carnin durch Salpetersäure.

Bildung. Aus den genannten Diureiden entstehen die oben erwähnten Ureide (oder andere Diureide), mehrfach neben Harnstoff, durch oxydative Spaltung (resp. Oxydation).

So liefert die Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd Allantoin; mit Salpetersäure je nach den Bedingungen Purpursäure, Alloxan, Alloxantin, Parabansäure; das Caffein mit Chlor Dimethylalloxan (und Methylharnstoff). Auch hängen jene Spaltungsproducte unter einander zusammen; z. B. giebt das Alloxan durch Reduction Alloxantin, Dialursäure, Barbitursäure, das Hydantoin resultirt aus Alloxansäure durch Reduction und geht seinerseits durch Oxydation in Allantursäure über; Dialursäure und Alloxan vereinigen sich unter Wasserzutritt zu Alloxantin u. s. f.

Verschiedene dieser Ureide sind auch *synthetisch* aus Harnstoff und der betreffenden Säure dargestellt worden, wobei als wasserentziehendes Mittel besonders Phosphoroxchlorid in Anwendung gekommen ist, z. B. Parabansäure (aus Oxalsäure) und Barbitursäure (aus Malonsäure). Die Harnsäure ist synthetisch zugänglich geworden durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff, ferner indirect aus Acetessigester und Harnstoff (s. u.), durch deren Vereinigung zunächst das Methyluracyl (s. d.) entsteht, endlich indirect aus Amidobarbitursäure und Kaliumcyanat (s. S. 292). Daher können auf Umwegen auch Xanthin, Theobromin und Caffein synthetisch aufgebaut werden.

Die oben antieipirten *Constitutionsformeln* der einfacheren Ureide und Ur-säuren folgen direct aus ihren Spaltungsproducten, Synthesen und gegenseitigen Beziehungen. Zu denjenigen der Harnsäure, des Xanthins und ihrer näheren Verwandten haben complicirtere Betrachtungen geführt (s. unten):



Das Guanin ist Imidoxanthin (O gegen NH ersetzt), Theobromin Dimethylxanthin (CH₃ an Stelle der H-atome 1 und 2). — Die Harnsäure erscheint als Diureid einer für sich unbekanntem Verbindung C(OH)₂ = C(OH)-CO₂H oder des Orthohydrats der Tartronsäure, C(OH)₃-CH(OH)-COOH.

Die meisten Ureide und Diureide haben den Charakter mehr oder weniger starker Säuren.

Da dieser Säurecharakter nicht, wie bei den Ursäuren, durch die Anwesenheit von Carboxyl zu erklären ist, so muss man annehmen, dass er auf einer ähnlichen Ursache beruht, wie jener des Succinimids, dass also die vertretbaren Wasserstoffatome Imidwasserstoffatome sind, deren chemischer Charakter durch die die Imidgruppe umgebenden

Carbonylgruppen bestimmt wird. So wird z. B. verständlich, warum die Parabansäure (Formel s. S. 287) eine starke zweibasische Säure ist.

Von den hierhin gehörigen Verbindungen können nur einige der wichtigsten erwähnt werden.

(Vgl. *Liebig* und *Wöhler*, Ann. 26, 241 ff.; *Baeyer*, Ann. 127, 1, 199; 130, 129 u. s. f.)

Parabansäure entsteht aus Harnsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. Sie bildet in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln oder Prismen. Die Salze, z. B. $C_3HKN_2O_3$, $C_3Ag_2N_2O_3$, sind unbeständig und gehen durch Wasseraufnahme in die gut kristallisierenden Salze der (einbasischen) **Oxalursäure** über.

Auch eine **Methylparabansäure**, $CO \begin{matrix} N(CH_3)-CO \\ | \\ NH-CO \end{matrix}$, und eine **Dimethylparabansäure**, $CO \begin{matrix} N(CH_3)-CO \\ | \\ N(CH_3)-CO \end{matrix}$, das „**Cholestrophan**“, sind bekannt. Erstere entsteht z. B. aus Methylharnsäure durch Salpetersäure (Prismen). Letztere wird aus Thein durch Salpetersäure, Chlorwasser etc., wie durch Behandeln des parabansäuren Silbers mit Jodmethyl dargestellt. Blättchen; destillirt unzersetzt.

Methyluracyl, $CO \begin{matrix} NH-C(CH_3) \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \rangle CH$, entsteht durch Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigesteiger unter successivem Austritt von Wasser und Alkohol (*Behrend*, A. 229, 1).

Es bildet bei der Behandlung mit Salpetersäure durch Eintritt einer Nitrogruppe und Oxydation des Methyls zu Carboxyl die

Nitrouracylcarbonsäure, $CO \begin{matrix} NH-C(CO_2H) \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \rangle C(NO_2)$; diese liefert durch Abspaltung des Carboxyls

Nitrouracyl, $CO \begin{matrix} NH-CH \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \rangle C(NO_2)$, welches durch Reduction in Amidouracyl und

Isobarbitursäure, $CO \begin{matrix} NH-CH \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \rangle C.OH$, **Oxyuracyl**, übergeht. Die letztere wird durch Bromwasser zu

Isodialursäure, wohl $CO \begin{matrix} NH-C(OH) \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \rangle C(OH)$, oxydirt, aus welcher dann durch Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure die Harnsäure synthetisch entsteht (s. d.).

Barbitursäure, *Malonylharnstoff*. Synthese s. S. 289. Grosse, farblose Prismen (+ 2H₂O). Zweibasische Säure. Die ersetzbaren Wasserstoffatome sind jene der *Methylengruppe* CH₂, nicht der Imidgruppe, da der aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellbare Dimethylmalonylharnstoff beim Kochen mit Alkalien nicht Malonsäure, sondern Dimethylmalonsäure, (CH₃)₂=C(CO₂H)₂, liefert.

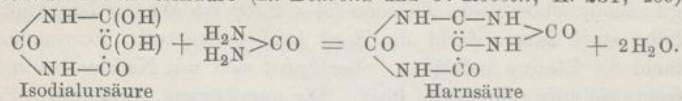
säure
übergFarb
Oxydaus
glän:
lich,
färbt
Geht
Allo
eine
stehesamm
harndirec
(+ 3
Eisenwasse
deren
beide
deriv:
Allox(+ F
welc
Salpe
entst
Prism
roth,

Das **Allantoin** ist ein Diureid der Glyoxylsäure, von der Constitution $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}-\text{NH} \\ | \quad | \\ \text{NH}-\text{C} \quad \text{NH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{NH}_2 \end{array} > \text{CO}$. Es bildet glänzende Prismen von neutraler Reaction, giebt mit Alkalien Salze und ist aus den Componenten synthetisch darstellbar. Kommt vor: in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, im Harn saugender Kälber etc.

Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ (Scheele 1776). Vorkommen s. o.

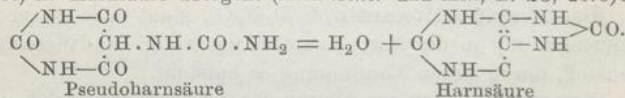
Synthesen: 1) Durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff (Horbaczewski, B. 15, 2678).

2) Durch Erhitzen der Isodialursäure mit Harnstoff und concentrirter Schwefelsäure (R. Behrend und O. Roosen, A. 251, 235):



3) Durch Erhitzen von Cyanessigsäure mit Harnstoff (B. 24, 3419).

4) Amidobarbitursäure (s. S. 290) giebt mit Kaliumcyanat (das dabei nach der Isocyanatformel reagirt) das Kaliumsalz der **Pseudoharnsäure** (Baeyer), welche durch Wasserentziehung (mittelst Oxalsäure) in Harnsäure übergeht (E. Fischer und Ach, B. 28, 2473):

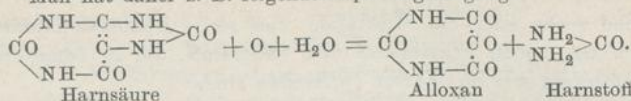


Darstellung aus Guano oder aus Schlangensexcrementen. Die Harnsäure ist ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Aether unlösliches weisses Pulver; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Murexidreaction s. o. Ist eine schwache zweibasische Säure; bildet meist primäre Salze, z. B. $\text{C}_5\text{H}_3\text{KN}_4\text{O}_3$, ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Die beiden Bleisalze, mit Jodmethyl behandelt, liefern **Methyl- und Dimethylharnsäure**, welche noch schwache zweibasische Säuren sind (indem offenbar neue Imidwasserstoffatome ersetzbar werden).

Constitution. Ausser den Synthesen beweisen obige von Medicus aufgestellte Constitutionsformel noch Untersuchungen complicirter Natur (E. Fischer, A. 215, 253), deren wichtigste Ergebnisse die folgenden sind: 1) Harnsäure liefert durch gemässigte Oxydation Harnstoff und Alloxan; das Vorliegen eines Kohlensäurederivates und einer Kohlenstoffkette $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ist dadurch bewiesen; 2) Harnsäure enthält vier Imidgruppen (s. o. Dimethylharnsäure), da man nach Einführung von vier Methylgruppen nach einander alle vier Stickstoffatome als Methylamin abspalten kann; 3) Dimethylharnsäure giebt bei der Oxydation Methylalloxan und Methylharnstoff.

Man hat daher z. B. folgenden Spaltungsvorgang:



Xanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (Const.: S. 289), entsteht aus Guanin durch salpetrige Säure. Weisse, amorphe Masse, zugleich Base und Säure; bildet z. B. die Bleiverbindung $\text{C}_5\text{H}_2\text{PbN}_4\text{O}_2$, welche durch Jodmethyl in Theobromin übergeht.

Hypoxanthin, **Sarkin**, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$. In Wasser schwer löslich, dem Xanthin sehr ähnlich. Const.: B. 26, 1914.

Theobromin, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$. Krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, in Wasser und Alkohol schwer löslich; bildet als Base und als Säure Salze. Das Silbersalz, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{AgN}_4\text{O}_2)$, mit Jodmethyl behandelt, liefert Caffein (*Strecker, E. Fischer*).

Diuretin ist Theobromin-Natrium-salicylat. Therapeuticum.

Caffein, identisch mit *Thein*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 (+\text{H}_2\text{O})$. Const.: S. 289. Seideglänzende, lange Nadeln. In kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich. Sublimierbar. Geschmack schwach bitter. Die Salze werden durch Wasser leicht zerlegt. Synthese des Caffeins aus Dimethylharnstoff und Malonsäure s. *E. Fischer* und *Ach*, B. 28, 3137.

Guanin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$. Amorphes, weisses, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Pulver. Zweierthige Base. Bildet auch mit Basen Salze. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, liefert es Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure. Ist ein Imid des Xanthins (enthält NH statt O), in welches es durch salpetrige Säure übergeht.

Adenin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ (polymer Blausäure), ist eine aus den Pankreasdrüsen des Rindes, und aus den Theeblättern gewonnene, bei der Spaltung des Nucleins entstehende Base (lange Nadeln), welche durch salpetrige Säure in Hypoxanthin übergeht und daher dessen Imid ist.

Carnin. In heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver.

XIV. Kohlenhydrate.

(Vgl. Tollens, Artikel „Zucker“ in Ladenburg's Handwörterbuch.)

Die meisten natürlichen Kohlenhydrate sind schon lange bekannt. Der Rohrzucker wurde in der Runkelrübe 1747 von *Marggraf*, die Glucose im Honig von *Glauber* aufgefunden. Die Ueberführbarkeit von Stärke in Zucker (s. S. 307) hat *Kirchhoff* 1811 beobachtet.

Als Kohlenhydrate bezeichnete man früher insbesondere drei Gruppen in der Natur weit verbreiteter, mit einander nahe verwandter Substanzen, die des Traubenzuckers, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, die des

Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die der Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, welche sechs oder ein Multiplum von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, neben Wasserstoff und Sauerstoff, die in demselben Verhältnisse wie im Wasser vorhanden sind.

Die Kohlenhydrate der Traubenzuckergruppe, die Hexosen, unterscheiden sich von den sechswerthigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ (s. S. 211) durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihrer chemischen Natur nach Aldehydalkohole oder Ketonalkohole (s. f. S.).

Die Verbindungen der Rohrzucker- und Cellulosegruppe leiten sich von jenen der Traubenzuckergruppe durch Austritt von Wasser ab und sind Anhydride bzw. ätherartige Abkömmlinge derselben.

Der Begriff der Kohlenhydrate hat sich in neuerer Zeit wesentlich erweitert, indem einerseits zahlreiche Isomere des Traubenzuckers, Hexosen, aufgefunden und synthetisch dargestellt, und andererseits auch minder kohlenstoffreiche Aldehydalkohole bzw. Zuckerarten (zumal die in der Natur weit verbreiteten Pentosen, $C_5H_{10}O_5$; ferner Tetrose, $C_4H_8O_4$ [B. 25, 2549], Glycerose, $C_3H_6O_3$) und synthetisch dargestellte kohlenstoffreichere Zuckerarten: Heptosen, Octosen und Nonosen hinzugekommen sind, welche alle zwei Wasserstoffatome weniger als die entsprechenden mehrwerthigen Alkohole aufweisen.

Man könnte diese Verbindungen daher im Zusammenhang mit den Aldehyd- (und Keton-) alkoholen (S. 228), deren Anfangsglied Glycolaldehyd ist, abhandeln; jedoch wird wegen ihrer mannigfachen Eigenthümlichkeiten die gesonderte Besprechung vorgezogen.

Die Kohlenhydrate zeigen manche *charakteristischen Reactionen* (siehe die einzelnen Gruppen). Mit α -Naphtol (s. d.) und conc. Schwefelsäure geben sie z. B. eine tiefviolette Färbung (*Molisch*, B. 19, R. 746). Ueber die „Resorcinprobe“ s. B. 27, 1359.

A. Pentosen.

Die Pentosen sind u. a. dadurch charakterisirt, dass sie bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung Furol (oder Methylfurol) liefern, was eine quant. Bestimmung der Pentosen ermöglicht (B. 24, 3577). Die Arabinose giebt Furol selbst, die homologe Rhamnose Methylfurol. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Phloroglucin entstehen kirschrothe Färbungen (B. 29, 1202). Sie sind nicht gährungsfähig und geben

mit Phenylhydrazin charakteristische Verbindungen (s. Hexosen). Vollständig synthetisch ist von Pentosen bisher nur d-Arabinose aus d-Glucose durch Abbau erhalten worden (s. u.).

1. **l-Arabinose**, $C_5H_{10}O_5$, gleich $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CHO$, entsteht durch Kochen von arabischem Gummi, Kirschgummi oder Rübenschnitteln mit verdünnter Schwefelsäure. Prismen. Rechtsdrehend (trotzdem als l-Modification bezeichnet wegen ihrer genetischen Beziehungen zu l-Glucose, s. S. 228, 296). Addirt Blausäure und liefert so die Nitrile zweier stereoisomeren Oxy-säuren, welche sich von der normalen Capronsäure ableiten, nämlich der l-Mannonsäure (*Kilian*, B. 20, 339, 1233) und der l-Gluconsäure (*E. Fischer*). — Zugehöriger Alkohol: Arabit.

d-Arabinose, der optische Antipode der l-Modification, Prismen, wurde durch Abbau aus d-Glucose erhalten (s. S. 299 unter 12). — Beide optisch activen Verbindungen vereinigen sich zu **i-Arabinose**.

2. **Xylose**, **Holzucker**, $C_5H_{10}O_5$, entsteht aus Holzgummi (s. d.), Stroh und Jute durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und ist der Arabinose sehr ähnlich. Constit.: B. 24, 537. — Zugehöriger Alkohol: Xylit.

3. **Ribose**, $C_5H_{10}O_5$, stereoisomer mit Arabinose (B. 24, 4214). Liefert bei der Reduction den fünfwerthigen Alkohol Adonit.

4. **Lyxose**, Syrup; Synthese aus Xylose: B. 29, 584.

Homologe: **Rhamnose**, **Isodulcit**, $C_6H_{12}O_6$, gleich $C_5H_9O_5(CH_3)$. Wird aus mehreren Glucosiden, z. B. Quercitrin (s. d.) oder Xanthorhamnin (gelbe Nadeln, enthalten in den Gelbbeeren, *Rhamnus infectoria* etc.) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Farblose Krystalle (+ H_2O), Sm.-P. 93° . — Gleichfalls Methylpentosen sind: **Fucose**, aus Seetang, und **Chinovose**, vgl. B. 27, 3202.

B. Gruppe des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$. (Hexosen oder Glucosen.)

Die Hexosen sind süß schmeckende, meist krystallisirende, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Verbindungen. Sie besitzen den Charakter fünfwerthiger Aldehyd- oder Ketonalkohole, und sind dem Mannit etc. sehr ähnlich, von diesem aber u. a. unterschieden durch ihre stark reducirenden Eigenschaften und ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, verschiedene auch durch ihre Vergährbarkeit mittelst Sprosshefe. Sie existiren wie die Weinsäure in mehreren optisch isomeren Modificationen, deren eine die Polarisationsenebene des Lichtes rechts, und deren andere sie links dreht, während die dritte inactiv ist und durch racemische Vereinigung der beiden

activen Modificationen (s. Traubensäure S. 254) entsteht. So unterscheidet man d-, l- und i- (d. i. dextrogyre, lävogyre und inactive) Mannose, und bezeichnet die genetisch damit zusammenhängenden Glucosen, Fructosen etc. gleichfalls als solche der d-, l- und i-Reihe (ohne Rücksicht auf ihr wirkliches Drehungsvermögen).

Bildung. Die Hexosen entstehen innerhalb wie ausserhalb der Pflanze aus den Kohlenhydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe durch Wasseraufnahme, welche durch Einwirkung von Enzymen bewirkt und auch durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren (Salzsäure) herbeigeführt wird (s. S. 303 und 306).

Synthesen: 1. Aus Glycerin resp. Acroleinbromid (S. 147) oder aus rohem Glycerinaldehyd („Glycerose“) durch Barytwasser haben *E. Fischer* und *Tafel* zwei Zuckerarten, darunter α -Acrose, identisch mit i-Fructose, erhalten.

2. Aus Formaldehyd durch Einwirkung von Kalkmilch gewann *O. Loew* die „Formose“, ein Gemenge, welches α -Acrose enthält. Schon früher hatte *Butlerow* auf demselben Wege aus Trioxymethylen (S. 144) das sogen. *Methylenitan*, ein ähnliches Product, dargestellt.

3. Aus Hexiten (sechswerthigen Alkoholen), $C_6H_{14}O_6$, entstehen durch vorsichtige Oxydation Hexosen (S. 211).

4. Die sechswerthigen, einbasischen Hexonsäuren, $C_6H_6(OH)_5 \cdot CO_2H$, liefern bei der Reduction mit Natriumamalgam Hexosen (S. 227). Die Hexonsäuren selbst sind durch Reduction der zweibasischen Zucker- und Schleimsäuren (S. 255) oder durch Blausäureanlagerung an die Pentosen (s. Arabinose S. 294 und S. 299, 11) zugänglich.

5. Aus anderen Hexosen: a) direct. Durch intramoleculare Umlagerung unter dem Einfluss von schwachem Alkali, Natriumacetat, Ammoniak gehen Glucose, Fructose und Mannose theilweise in einander über (Gleichgewichtszustand). Die Reaction beruht wahrscheinlich auf intermediärer Abspaltung von Wasser unter Bildung eines äthylenoxydartigen Anhydrids und Wiederanlagerung in anderer Weise. Fructose scheint dabei als Zwischenproduct der Umwandlungen von Glucose in Mannose und umgekehrt aufzutreten (*Lobry de Bruyn*, B. 28, 3078). b) indirect. Aus Derivaten der Hexosen lassen sich häufig von den Ausgangsproducten verschiedene Zucker regeneriren; z. B. liefert Traubenzucker Phenylglucosazon, welches über das Isoglucosamin in Fruchtzucker übergeführt werden kann (S. 301). c) aus inactiven Hexosen ist mittelst Bierhefe meistens die eine nicht gährungsfähige, optisch active Modification zu isoliren (S. 298, 1).

Die vollständige Synthese des Traubenzuckers ist zuerst *E. Fischer* wie folgt gelungen: aus Glycerin entsteht (nach 2) i-Fructose, welche durch Natriumamalgam zu i-Mannit (S. 211) reducirt wird; dieses giebt bei der Oxydation i-Mannose (nach 3) und weiter i-Mannonsäure

ALK

Ma

1

i

d

A

v

(i)

S

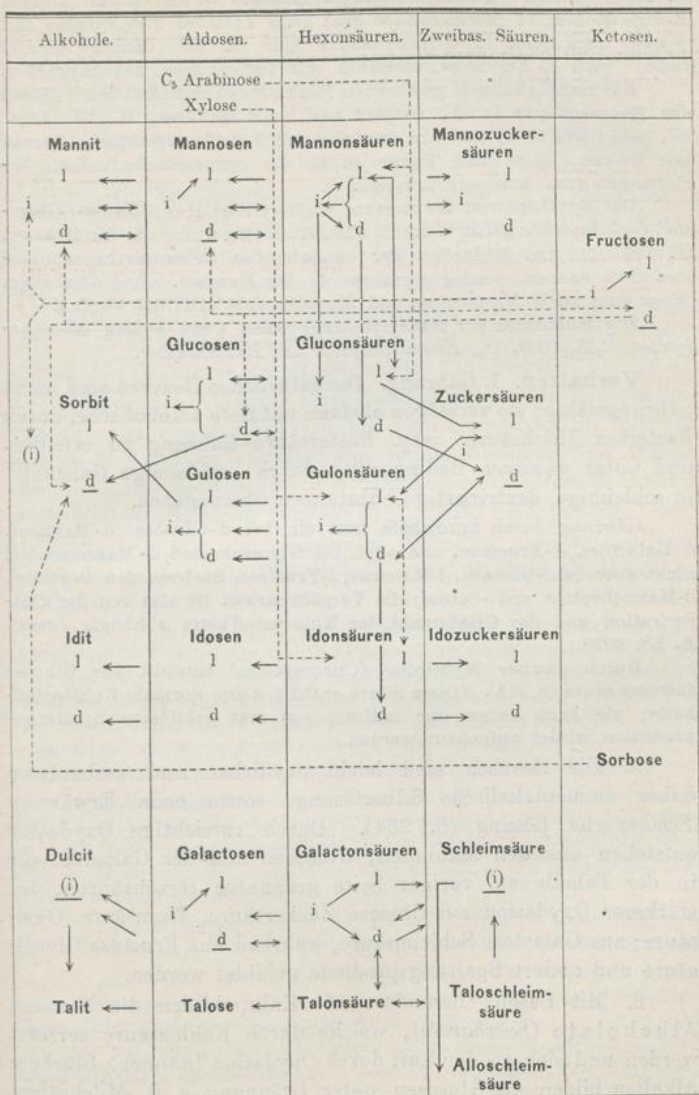
v

(i)

Du

(

T:



(S. 227), spaltbar mittelst des Strychninsalzes in die optisch activen Modificationen; d-Mannonsäure geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser zum Theil in d-Gluconsäure über (S. 228); letztere endlich liefert (nach 4) d-Glucose, identisch mit natürlichem Traubenzucker.

Die mannigfaltigen genetischen Beziehungen zwischen den Gliedern der Hexosegruppe (s. E. Fischer und seine Schüler, B. 23, 2114; 27, 3189; 28, 1975) sind aus vorstehender Tabelle ersichtlich (Namen wie Gulose, Idose und Talose sollen die verwandtschaftlichen Beziehungen zum Ausdruck bringen).

Die Synthese von Heptosen, $C_6H_7(OH)_6CHO$ (*Manno-, Gluco- und Galaheptose*) gelingt durch Blausäureanlagerung an die Hexosen (S. 299, 11) und Reduction der entstehenden siebenwerthigen, einbasischen Säuren, analog Synthese 4. der Hexosen. Auf ähnlichem Wege sind auch *Mannoctose* und *Mannononose* erhalten worden.

Die Rhamnose (= Methylpentose) liefert ganz analog *Rhamnohexose*, $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, *Rhamnoheptose* und *Rhamnoctose*.

Verhalten. 1. Gärung. Die natürlichen Hexosen sind meist gährungsfähig; sie vermögen alsdann mit Hefe alkoholische, durch Bacterien Milchsäure- resp. Buttersäure-Gärung zu erleiden, und unter gewissen Bedingungen durch „schleimige Gärung“ in schleimige, dextrinartige Substanzen überzugehen.

Gärung durch Sprosshefe tritt ein bei d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose, d-Fructose, und auch bei Glycerose und d-Mannononose, nicht aber bei l-Glucose, l-Mannose, l-Fructose, Sorbose, den Pentosen, d-Mannoheptose und -octose; die Vergährbarkeit ist also von der Configuration und der Gliederzahl der Kohlenstoffkette abhängig, vergl. B. 28, 3228.

Durch gewisse Mycelpilze (*Citromycetes*) entsteht aus Glucose Citronensäure (S. 258). (Diese Säure enthält keine normale Kohlenstoffkette; sie kann daher nur indirect aus erst gebildeten Spaltungsproducten wieder aufgebaut werden.)

2. Die Hexosen sind leicht oxydirbar und reduciren daher ammoniakalische Silberlösung, sowie beim Erwärmen *Fehling'sche* Lösung (S. 254). Durch vorsichtige Oxydation entstehen aus den Mannosen, Glucosen und der Galactose die in der Tabelle auf voriger Seite genannten Hexonsäuren, bei stärkerer Oxydation aus Glucose Zuckersäure, Weinsäure, Oxalsäure; aus Galactose Schleimsäure, während aus Fructose Glycolsäure und andere Spaltungsproducte gebildet werden.

3. Mit Basen, besonders mit Kalk, bilden die Hexosen Alkoholate (*Saccharate*), welche durch Kohlensäure zersetzt werden und sich an der Luft durch Oxydation bräunen. Stärkere Alkalien bilden aus Glucosen unter Bräunung z. B. Milchsäure,

Kocher
(S. 227)
So
(s. S. 29)
der Glu
4.
Gemis
= C_6H_{11}
5
Chlorz
ester v
6
tritt e
welche
ihre B
kunde
zweite
elimin
wird,
stallis
Verbin
= C_{11}
A
Hydra
z. B. s
durch
I
z. B.
Zinkst
7
mal I
(v. An
fluss v
artigen
8
dann
9
artige
Ueber
1
Aldeh
XI, 68

Kochen mit Kalkmilch führt Glucose und Fructose in Saccharin (S. 227) über.

Schwache Alkaliwirkung veranlasst intramoleculare Umlagerungen (s. S. 296, 5 a). Methylalkoholisches Ammoniak liefert Ammoniakderivate der Glucosen, *Osamine*, z. B. **Glucosamin**, $C_6H_{11}O_5 \cdot NH_2$, B. 28, 3082.

4. Fruchtzucker wird durch Natriumamalgam in ein Gemisch von d-Mannit und Sorbit verwandelt ($C_6H_{12}O_6 + 2H = C_6H_{14}O_6$), Traubenzucker in Sorbit, Galactose in Dulcit.

5. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink oder Natriumacetat werden die Hexosen in *Pentacetyl-ester* verwandelt; sie sind daher fünfwerthige Alkohole.

6. Mit Phenylhydrazin entstehen zunächst unter Austritt eines MolecÜls Wasser Verbindungen, $C_6H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)$, welche den Charakter der *Hydrazone* (S. 143) besitzen und durch ihre Bildung den Aldehyd- resp. Ketoncharakter der Hexosen bekunden. Bei weiterer Einwirkung des Phenylhydrazins tritt ein zweites MolecÜl des letzteren ein, indem Wasserstoff (2 Atome) eliminiert, also die Gruppe $=H.OH$ gegen $=N_2HC_6H_5$ ersetzt wird, und so entstehen *Osazone* (s. S. 230), gelb gefärbte, krytallisirende, für die einzelnen Glucosen charakteristische Verbindungen, z. B. Phenylglucosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, $=C_{18}H_{22}N_4O_4$ (B. 20, 2566).

Auch p-Bromphenylhydrazin liefert häufig charakteristische Hydrazone. — Durch Reduction der Osazone entstehen *Osamine* (S. 298, 3), z. B. aus Phenylglucosazon das Isoglucosamin, $C_6H_{11}O_5(NH_2)$, welche durch salpetrige Säure in Glucosen übergehen können. Vgl. B. 27, 138.

Durch concentrirte Salzsäure entstehen aus den Osazonen *Osone*, z. B. Glucoson, $C_6H_{10}O_4(O)_2 = C_6H_{10}O_6$ (B. 22, 87), welche mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Benzaldehyd die Glucosen regeneriren.

7. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt die Hexosen (zumal Lävulose) wie die übrigen Kohlenhydrate in Lävulinsäure über (v. Ann. 243); daneben entstehen Huminsubstanzen. Unter dem Einfluss verdünnter Säuren kann aber auch eine Anhydrisirung zu dextrinartigen Substanzen eintreten (B. 23, 2084).

8. Beim Erhitzen geben die Hexosen zunächst anhydridartige, dann caramellartige (S. 305) Verbindungen, schliesslich verkohlen sie.

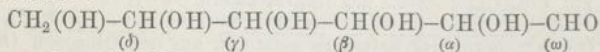
9. Alkohole und Salzsäuregas führen die Zucker in ätherartige *Glucoside* über (s. d.); auch analoge Ketonderivate existiren. Ueber *Mercaptale* der Glucosen s. B. 29, 547.

10. Mit Fuchsin und schwefliger Säure geben die Aldosen (s. f. S.) Aldehydreaction (S. 144), nicht die Ketosen. Vgl. Bull. Soc. Ch. (1894) XI, 692.

11. Mit Cyanwasserstoff vereinigen sich die Hexosen zu *Cyanhydrinen*, $C_6H_{12}O_5 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, welche zu Säuren, $C_6H_{12}O_5 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{O}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, verseift werden können (vgl. S. 215, 3). Diese Säuren ermöglichen einerseits die Synthese kohlenstoffreicherer Zuckerarten (s. S. 297), andererseits, da sie eine normale Kohlenstoffkette (s. S. 43) besitzen, einen Rückschluss auf die Constitution der Hexosen (*Kilian*, B. 18, 3066; 19, 767).

12. Mit Hydroxylamin liefern die Hexosen Oxime, die einen *Abbau des Hexosemoleküles* gestatten. d-Glucosoxim (aus Traubenzucker) lässt sich mittelst Essigsäureanhydrid in das zugehörige Nitril überführen (s. Aldoxime, S. 147), welches leicht Cyanwasserstoff abspaltet (Umkehrung der obigen Reaction 11); es entsteht dabei ein Aldehydalkohol von fünf Kohlenstoffatomen, eine Pentose, und zwar d-Arabinose (s. d., *Wohl*, B. 26, 730).

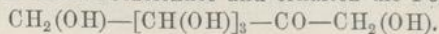
Constitution. Die Hexosen enthalten eine unverzweigte Kohlenstoffkette, da sie in normale Hexyl- bzw. Heptylsäure (nach 11) oder davon sich ableitende Lactone überführbar sind. Ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin erweist ihre Aldehyd- oder Ketonnatur (erstere für Glucose bereits 1880 von *Zincke* vermuthet), dasjenige gegen Essigsäureanhydrid ihren Alkoholcharakter. Da sie durch Reduction sechswerthige Alkohole liefern, so enthalten sie die 5 Hydroxyle an 5 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Die Bildung der Mannosen, Glucosen, Galactosen, Talosen, Idosen und Gulosen aus correspondirenden Hexonsäuren kennzeichnet sie als die *Aldehyde* dieser Säuren, sie haben daher die Constitution:



und werden als **Aldosen** zusammengefasst.

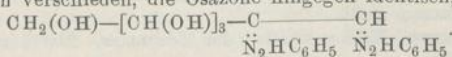
Die gemeinsame Ableitung der Mannosen und Glucosen von der Arabinose (siehe Mannon- und Glucosäure) zeigt, dass ihre Stereoisomerie auf der Asymmetrie des (zweiten) mit (α) bezeichneten Kohlenstoffatoms beruht. Es folgt dies u. a. auch aus der Identität der Osazone der Mannosen und Glucosen. Sie gehören indess zu den sich nicht vereinigenden Stereoisomeren (s. S. 228). In ähnlicher Weise sind die Galactosen und Talosen verwandt, da sie gleiche Osazone geben. Die Stereoisomerie von Glucose und Idose beruht auf der Asymmetrie des δ -Kohlenstoffatoms, von Gulose und Idose auf der Asymmetrie des α -Kohlenstoffs.

Den Fructosen hingegen entsprechen keine Mannon- oder Glucosäuren, sie sind keine Aldehyd-, sondern *Ketonalkohole*, werden als **Ketosen** bezeichnet und erhalten die Formel:



Dass sie wie erstere Verbindungen reducirend wirken, entspricht dem allgemeinen Charakter der Ketonalkohole.

Entsprechend obigen Formeln sind die Hydrazone der beiden Körperclassen verschieden, die Osazone hingegen identisch, gleich:



Die Atomgruppe $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{[CH(OH)]}_3-$ ist daher in den Mannosen, Glucosen und Fructosen gleich, nur bedingt sie je nach dem stereochemischen Bau die Zugehörigkeit zur d-, l- und i-Classe.

Vgl. auch *Skraup*, M. f. Ch. 10, 401; *Königs*, *Erwig*, B. 22, 2207.

Vielfach werden die Hexosen auch als äthylenoxydartige, innere Anhydride von Aldehyd- oder Ketonhydraten, entweder als *d*-Anhydride (*Tollens*; B. 26, 2403; 27, 354) oder als α -Anhydride (B. 28, 3080; vgl. S. 296, 5a) betrachtet.

Weiteres ü. d. Configuration der bekannten Hexosen (dieselbe ist nur für Sorbinose noch nicht festgestellt) s. *E. Fischer*, B. 24, 2683; 27, 3211; vgl. a. zur Bezeichnung der Configuration, *Chem.-Ztg.* 1895, 1682. Im Ganzen lässt die Theorie ohne die optisch inactiven 16 stereoisomere Aldosen voraussehen, von welchen bis jetzt 11 (darunter 5 optische Paare) bekannt sind.

1. d-Glucose, Traubenzucker, Dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

Vorkommen: Im Saft der meisten süßen Früchte, neben d-Fructose; im Harn, zumal bei Diabetes u. s. f.

Vollständige Synthese s. S. 296. *Bildung* aus anderen Kohlenhydraten s. S. 296 und 303. Der aus Stärke erhaltene Zucker (Stärkezucker) enthält ausser Traubenzucker Dextrin und unvergärbare Substanzen. — Körnige, aus sechsseitigen Blättchen bestehende Masse vom Schmelzpunkt 86° ; krystallisirt aus Methylalkohol wasserfrei in feinen Prismen vom Schmelzpunkt 146° . Rechtsdrehend.

Eine frisch bereitete Lösung lenkt die Polarisationssebene fast doppelt so stark ab, als eine aufbewahrte oder zum Kochen erhitzte, welche Erscheinung man „Bi- oder Multirotation“ nennt. Erklärungsversuche s. A. 272, 170; B. 26, 1799; 28, 3081. — Bestimmung des Traubenzuckers mittelst *Fehling'scher* Lösung s. z. B. J. pr. Ch. (2) 21, 254; vgl. a. B. 23, 3003.

d-Glucose-phenylhydrazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$, bildet feine Krystalle vom Schmelzpunkt 115° . Eine andere Modification hat den Sm.-P. 144° .

d-Phenylglucosazon bildet schwer lösliche Nadeln (B. 17, 579) vom Schmelzpunkt 204° , giebt mit nascirendem Wasserstoff Isoglucosamin; dies mit salpetriger Säure d-Fructose.

Das Drehungsvermögen der Hydrazone und Osazone kann ein demjenigen der Muttersubstanz entgegengesetztes sein. Es ist ein wichtiges Characteristicum zur Erkennung der letzteren.

zu

I
2, H'
hen
(97),
zen,
066;inen
ben-
itrit
ab-
ein
warigte
ure
ind.oder
(et),
Da
ten
len.
sen,
nn-
dieder
iso-
len-
der
sich
ind
ben.
trie
trieder
ole,

d-Glucosoxim, $C_6H_{12}O_5 : NOH$, Sm.-P. 137,5°.

d-Pentacetylglucose, $C_6H_7O(OC_2H_5O)_5$, Schmelzpunkt 111°.

d-Glucoson, $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CHO$ (s. S. 299), bildet einen Syrup, der mit Bierhefe nicht gährt und mit Phenylhydrazin sofort das Osazon giebt.

1-Glucose. Höchst ähnlich der d-Glucose. Dreht so stark links als diese rechts.

i-Glucose. Aus i-Gluconsäure. Farbloser Syrup. Das Osazon, i-Glucosazon, schmilzt bei 217° und ist, abgesehen vom Drehungsvermögen, den d- und l-Osazonen täuschend ähnlich.

2. d-Mannose, $C_6H_{12}O_6$, stereoisomer mit d-Glucose, entsteht neben d-Fructose durch vorsichtige Oxydation des Mannits; ferner durch Kochen von Reserve-Cellulose der Samen der Steinruss etc. mit verdünnter Salzsäure, und durch Reduction der Mannonsäure mit Natriumamalgam. Farblose, amorphe Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Dreht schwächer rechts wie d-Glucose und giebt das gleiche Osazon. Mit Natriumamalgam geht sie leicht in d-Mannit über. Hydrazon (Sm.-P. 195°): in Wasser schwer löslich.

i-Mannose. Farbloser Syrup. Das Hydrazon ist optisch inactiv. Das Osazon ist identisch mit i-Phenylglucosazon.

3. Gulosen. Farblose Syrupe, durch Hefe nicht vergährbar. Osazone verschieden von den Glucosazonen.

4. d-Galactose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht neben d-Glucose aus Milchzucker durch verdünnte Säure. Findet sich im Cerebrin des Gehirnes. Feine Nadeln, Schmelzpunkt 163°. Bildet eine Pentacetylverbindung vom Schmelzpunkt 142° (vgl. hierzu B. 22, 2207). Rechtsdrehend. Giebt bei der Oxydation Schleimsäure.

5. Talose. Syrup. Phenylhydrazon in Wasser sehr leicht löslich (Unterschied von Galactose).

6. Idosen, Syrupe, durch Sprosshefe nicht vergährbar.

7. d-Fructose, *Fruchtzucker*, *Lävulose*, $C_6H_{12}O_6$, ist fast stets neben d-Glucose im Saft der süßen Früchte, ferner neben letzterer im Honig enthalten. Entsteht neben d-Glucose bei der Inversion (s. f. S.) des Rohrzuckers, und neben d-Mannose bei vorsichtiger Oxydation von d-Mannit; ferner aus d-Phenylglucosazon und somit indirect aus d-Glucose, nach S. 301. Leicht darstellbar durch Erhitzen von Inulin mit sehr verdünnter Säure (B. 23, 2084). Krystallisirt schwierig, in harten, wasserfreien, rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 95°. Linksdrehend (aber genetisch zur d-Reihe gehörig!). Ihr Drehungsvermögen ist fast doppelt so gross wie dasjenige der l-Glucose.

1-3
welche

i-
thetisch
Syrupfö
azon (f
Oson u

8.
Gehört

Trioxyg

Is
U

288, 13

In

dungen

(s. u.)

Raffin

D

leichte

meist

jene.

nicht

und M

S

oder l

fermer

S

und d

und G

V

„Bio

ist die

Wasse

zucker

Geme

auf da

C

1-Fructose ist die zum gew. Fruchtzucker gehörige l-Modification, welche demselben optisch entgegengesetzt und daher rechtsdrehend ist.

i-Fructose, α -Acrose, $C_6H_{12}O_6$. Entsteht neben β -Acrose synthetisch nach S. 296 aus Glycerinaldehyd und aus Formaldehyd. Syrupförmig. Aus ihrem Osazon, α -Acrosazon, identisch mit i-Glucosazon (S. 301), wird sie durch Ueberführung mittelst Salzsäure in das Osazon und Reduction des letzteren zurückerhalten.

8. Sorbose, Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. Aus Vogelbeersaft. Krystalle. Gehört zu den Ketosen, da sie oxydirt keine Hexonsäure, sondern Trioxylglutarsäure liefert; giebt bei der Reduction d-Sorbit.

Isomer ist der zu den Benzolderivaten gehörige Inosit (s. d.).

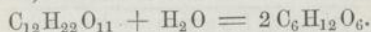
Ueber kohlenstoffreichere Zucker s. E. Fischer, A. 270, 272, 288, 139; B. 28, 3192.

C. Gruppe des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

In die Gruppe des Rohrzuckers gehören alle die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche durch Einwirkung verdünnter Säuren (s. u.) in Glucosen, $C_6H_{12}O_6$, verwandelt werden. Auch die Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$, wird hierhin gerechnet.

Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe krystallisiren leichter und sind beständiger als die Hexosen. Sie schmecken meist süß und besitzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie jene. Sie sind optisch activ. Gähren mit Ausnahme der Maltose nicht direct, sondern erst nach erfolgter Spaltung (s. u.). Milch- und Malzzucker reduciren Fehling'sche Lösung; Rohrzucker nicht.

Sie werden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Enzymen (Diastase, lösliches Hefeferment, s. S. 307) unter Wasseraufnahme in Hexosen gespalten:



So spaltet sich der Rohrzucker in gleiche Molecüle d-Glucose und d-Fructose; analog zerfällt der Milchzucker in d-Glucose und Galactose, die Maltose in zwei Molecüle d-Glucose.

Wegen dieses Zerfalls heissen die Zucker dieser Gruppe auch „Biosen“, z. B. „Lactobiose“ = Milchzucker. Dem entsprechend ist die Raffinose eine „Triose“, Melitriose. Die Spaltung unter Wasseraufnahme heisst *Hydrolyse*, oder, speciell beim Rohrzucker, *Inversion*, und das aus letzterem erhaltene linksdrehende Gemenge Invertzucker, weil die ursprüngliche (+) Wirkung auf das polarisirte Licht sich umgekehrt hat.

Constitution. Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe sind daher ätherartige Anhydride der Hexosen, analog den

Rohrzucker, Saccharose, Saccharobiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen: In der Runkelrübe (Beta), im Zuckerrohr (Saccharum), in der Zuckerhirse (Sorghum) und vielen anderen Pflanzen, zumal in deren Stamm oder Samen.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Krystallisation. Aus Runkelrüben durch systematisches Auslaugen der Schnitzel (z. B. mittelst des „Diffusionsverfahrens“), Behandlung des Rohsaftes mit Kalk („Scheiden“), Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure („Saturiren“), Filtriren durch Thierkohle und Eindampfen im Vacuum zur Krystallisation. Aus der zuletzt hinterbleibenden, unkrystallisirbaren, zähflüssigen Mutterlauge, der „Melasse“, wird der Zucker noch gewonnen durch Darstellung der Verbindungen mit Aetzstrontian und Zerlegen derselben mit Kohlensäure („Melasseentzuckerung“), oder durch das „Osmoseverfahren“.

Der Rohrzucker bildet grosse, monokline Prismen (Candiszucker), welche in $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Wasser löslich sind. Schmilzt bei 160° ; bleibt nach dem Erstarren einige Zeit amorph (Gerstenzucker). Bei stärkerem Erhitzen bräunt er sich unter Bildung von Caramel (Zuckercouleur) und schliesslicher Verkohlung. — Leicht invertirbar (S. 303). Bräunt sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge. Liefert mit Kalk wie mit Strontian Saccharate, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} + CaO + 2H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 2CaO$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 3CaO$. Concentrirte Schwefelsäure wirkt verkohlend (Unterschied von d-Glucose).

Aus dem specifischen Rotationsvermögen ($[\alpha]_D^{20} = +66,5^{\circ}$) lässt sich nach der S. 38 gegebenen Formel durch Messung des Ablenkungswinkels α einer Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt (p) der letztere berechnen: Saccharimetrie.

Milchzucker, Lactose, Lactobiose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch, aber nur selten im Pflanzenreich. Darstellung durch Eindampfen der süssen Molken. Harte, rhombische Prismen, nur wenig süss schmeckend, und in Wasser weniger löslich als Rohrzucker. Geht bei 180° in „Lactocaramel“ über. Zeigt Multirotation (s. S. 301). Reductionsfähigkeit etc. s. v. S.

Maltose, Malzzucker, Maltobiose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Entsteht aus der Stärke (S. 307) durch Diastase beim Keimen des Getreides (Malzbereitung). Harte, weisse Krystallmasse, dem Traubenzucker sehr ähnlich.

Das Reductionsvermögen gegen *Fehling'sche* Lösung beträgt nur $\frac{2}{3}$ von dem der d-Glucose. Stark rechtsdrehend.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, wurde synthetisch aus Glucose durch concentrirte Salzsäure gewonnen (*E. Fischer*, B. 28, 3024). Die gleiche Substanz scheint aus Stärke mittelst Diastase zu entstehen und sich daher auch im Bierextract vorzufinden (B. 26, 2538). Nicht vergärbbar.

Raffinose, *Melitriose*, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$. Findet sich in den Runkelrüben, daher in der Melasse; in der Eucalyptus-Manna, in Baumwollsamenskuchen etc. Hochpolarisirende (+) Zuckerart. Dem Rohrzucker sehr ähnlich, aber geschmacklos. Reducirt *Fehling'sche* Lösung nicht. Giebt durch Inversion zuerst d-Fructose und „Melibiose“, welche dann weiter zerfällt zu Galactose und d-Glucose. Constitution: B. 22, 3118. (Vgl. übrigens A. 232, 169.)

D. Cellulosegruppe.

Die Molecularformel der Glieder dieser Reihe dürfte ein Vielfaches der einfachen Analysenformel $C_6H_{10}O_5$ (bezw. $C_5H_8O_4$?) sein. Sie sind meist amorph und geschmacklos, in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser theils löslich, theils unlöslich; Cellulose ist unlöslich, auch Pflanzenschleim (quillt nur auf); Stärke bildet mit heissem Wasser Kleister. Kochen mit verdünnten Säuren oder Einwirkung von Enzymen spaltet in Hexosen (resp. auch Maltose), wobei Wasser aufgenommen wird: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (s. Stärke). Bei dieser Spaltung wird auch häufig das Auftreten von Pentosen beobachtet. Die Verbindungen dieser Gruppe sind daher, ähnlich denen der vorigen, als Anhydride von Hexosen bezw. Pentosen zu betrachten. Demgemäss besitzen sie noch Alkoholcharakter, geben Essigsäure-, Salpetersäureester etc. (s. u.). Verdünnte Salpetersäure bildet dieselben Oxydationsproducte, welche aus den correspondirenden Hexosen bezw. Pentosen entstehen. Sie sind meist optisch activ. Jod giebt oft charakteristische Färbungen.

Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$, ist in der Natur als Pflanzenzellmembran ausserordentlich verbreitet; die Baumwolle, das Hölundermark, das Holz etc. bestehen aus Cellulose in mehr oder minder reiner Form. Darstellung durch successive Extraction von Watte oder schwedischem Filtrirpapier mit Kalilauge etc. oder aus Kiefernholz durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure. — Weisses, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, amorphes Pulver, welches sich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird.

Ko
Dextrin.
amorph
ist durc
geleimte
von Sal
zwar je
[Pyroxy
Sprengn
explosiv.
künstlic
Camph
Ue
beim Ko
St
assimili
phyllkö
besonde
körnerr
Säftetra
hygrosl
mikrosk
trischer
ihre Hi
wird le
körner
Brom f
entsteh
Erhitze
De
auch z
oder ur
mit Sä
Maltose
geringe
Eh
wirkung
Diastase
setzung
und and
Alkohol
Stärke
ist unbe

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet d-Glucose und Dextrin. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt in **Amyloid**, eine amorphe, durch Jod blau werdende Masse (das Pergamentpapier ist durch Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandeltes ungeleimtes Papier), bei längerer Einwirkung in Dextrin. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet Salpetersäureester, und zwar je nach der Intensität der Einwirkung **Schuessbaumwolle** [Pyroxylin, $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$, in Alkohol-Aether unlöslich, wichtiges Sprengmittel] oder **Collodium** (in Alkohol-Aether löslich, minder explosiv, enthält weniger Salpetersäurereste, dient u. a. zur Herstellung künstlicher Seide). Durch Verarbeitung von „nitrirter“ Cellulose mit Campher entsteht das Celluloid.

Ueber Oxycellulosen, welche z. B. im Stroh vorkommen und beim Kochen mit Säuren Furol liefern, s. B. 27, 1061.

Stärke, Amylum, $(C_6H_{10}O_5)_x[C_{36}H_{62}O_{31}]?$. Ist in allen assimilirenden Pflanzen enthalten; bildet sich in deren Chlorophyllkörnern aus der aufgenommenen Kohlensäure. Findet sich besonders in den Nahrungsreservoirien der Pflanzen (Getreidekörnern, perennirenden Wurzeln, Kartoffeln etc.). Wird beim Säftetransport in Zucker verwandelt. Weisses, sammtartiges, hygroskopisches, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches aus mikroskopischen, rundlichen oder länglichen Körnern von concentrischer Schichtung besteht. Ihr Inhalt ist die „Granulose“, ihre Hülle wahrscheinlich Cellulose. Beim Erwärmen mit Wasser wird letztere gesprengt unter Kleisterbildung. Sowohl die Stärkekörner als der Stärkekleister werden von Jod intensiv blau, von Brom feuergelb gefärbt, indem lockere, additionelle Verbindungen entstehen. Die Farbe des Jodstärkekleisters verschwindet beim Erhitzen und tritt beim Erkalten wieder hervor.

Durch Erhitzen mit Glycerin bildet sie die „lösliche Stärke“, auch zunächst beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder unter Einwirkung der Diastase (s. u.). Weitere Behandlung mit Säure liefert Dextrin und d-Glucose, mit Diastase, Dextrin, Maltose und Isomaltose (B. 26, 2533). Erhitzen mit einer sehr geringen Menge verdünnter Salpetersäure auf 110° bildet Dextrin.

Enzyme. Wie mehrfach erwähnt, ist die Stärke durch Einwirkung von Diastase in einfachere Kohlenhydrate überführbar. Diese Diastase ist ein eiweissartiger Körper von unbekannter Zusammensetzung (vgl. B. 23, R. 347); sie bildet sich beim Keimen der Gerste und anderer Getreidearten, wird aus dem wässerigen Malzauszug durch Alkohol als weisses Pulver gefällt, und bewirkt auch beim Zusatz zu Stärkekleister dessen „Verzuckerung“. Der Mechanismus ihrer Wirkung ist unbekannt. — Man bezeichnet derartige Substanzen als *Enzyme* oder

weniger gut als *ungeformte Fermente* (im Gegensatz zu den „geformten Fermenten“, den Mikroorganismen, s. S. 89). Andere Enzyme sind das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin; das lösliche Enzym der Hefe, „Invertin“; das Ptyalin des Speichels, das Pepsin des Magensaftes, das Trypsin der Bauchspeicheldrüse. — Ueber Einfluss der Configuration von Kohlenhydraten auf die Wirkung der Enzyme s. B. 28, 1429.

Der Stärke ähnlich sind u. a.:

Lichenin (Moosstärke), welches sich in vielen Flechten, z. B. im isländischen Moos (*Cetraria islandica*), findet und durch Jod schmutziggelb gefärbt wird, ferner **Inulin**, welches in den Wurzeln der Georginen und vieler Compositen (*Inula Helenium*) enthalten ist, durch Jod gelb gefärbt und durch Kochen mit Wasser in d-Fructose verwandelt wird.

Glycogen, „*thierische*“ Stärke, *Leberstärke*, ist u. a. in der Leber und im Blut der Säugethiere enthalten. Farbloses, amorphes Pulver, welches durch Jod weinroth gefärbt wird. Geht nach dem Tode der Thiere sehr schnell in d-Glucose über, desgleichen beim Kochen mit verdünnten Säuren, während Enzyme es in Maltose umwandeln.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter Gummi versteht man amorphe, durchsichtige, im Pflanzenreich vielfach vorkommende Substanzen, die mit kaltem Wasser klebende Flüssigkeiten geben und durch Alkohol gefällt werden. Sie können sich in Wasser entweder klar lösen zu filtrirbaren Flüssigkeiten (eigentlicher Gummi) oder sie quellen mit Wasser nur auf, so dass ihre Suspension nicht filtrirbar ist (Pflanzenschleime).

Dextrin, Stärkegummi, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$, entsteht aus der Stärke durch Erhitzen für sich oder mit wenig Salpetersäure (s. v. S.); ferner neben d-Glucose durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neben Maltose und Isomaltose durch Diastase. Existirt in verschiedenen Modificationen (*Amylodextrin*, *Erythro-dextrin* [?], *Achroodextrin*), die sich durch ihr Verhalten gegen Jod unterscheiden. Reducirt *Fehling'sche* Lösung auch in der Hitze nicht. Ist nicht direct, aber nach längerer Diastasewirkung (Maltosebildung) durch Hefe vergährbar. Findet mannigfache Verwendung.

Das möglichst gereinigte Dextrin zeigt schwachen Aldehydcharakter und ist zu einem engverwandten Alkohol (Dextrit), wie zu einer entsprechenden Säure umgewandelt worden (B. 23, 3060). Dextrinähnliche Substanzen entstehen auch aus Hexosen durch Einwirkung verdünnter Säuren [revertirende Wirkung]; B. 23, 2084.

Arabin, Gummi, $2 C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Das arabische Gummi ist eine durchsichtige, glasähnliche Secretion vieler Pflanzen, die sich in Wasser klar löst und als Klebemittel Verwendung findet. Es besteht aus mehreren einander ähnlichen amorphen Verbindungen, deren eine bei der Hydrolyse d-Glucose, deren andere Arabinose liefert und daher mit den Pentosen verwandt ist.

F
holz du
Salzsäu
B
gummi

XV.

D
als zw
offene
man
unters

F

Derive
stoffat
einand

Kohle
noch 1

F
welch

hat si
drei,

könne
aus d
(S. 54
das T
I
butan
genam

F

Entst
durch

loses
nicht
nur s

Propy
des F

Für das Holzgummi, *Xylan*, welches z. B. aus Stroh oder Buchenholz durch Extraction mit Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure entsteht, gilt Aehnliches, da es leicht Xylose liefert.

Bassorin, Pflanzenschleim, ist der Hauptbestandtheil des Tragantgummis und Bassoragummis.

XV. Uebergang zu den aromatischen Verbindungen.

In den seither abgehandelten Verbindungen, welche mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten, war stets eine sogenannte *offene Kohlenstoffkette* anzunehmen, d. h. eine solche, in welcher man end- und mittelständig gebundene Kohlenstoffatome zu unterscheiden hat („aliphatische Verbindungen“).

Für das Benzol und seine ausserordentlich zahlreichen Derivate hingegen ist sehr wahrscheinlich, dass sechs Kohlenstoffatome in „geschlossener Kette“ oder „ringförmig“ (s. S. 20) an einander gebunden sind, d. h. dass die beiden endständigen Kohlenstoffatome der ursprünglich offenen Kette C—C—C—C—C—C noch mit einander in Bindung getreten sind („cyclische Vbdgn.“).

Es ist daher mit Vorliebe die Frage untersucht worden, welche Arten von geschlossenen Ketten existenzfähig sind. Es hat sich gezeigt, dass auch geschlossene Kohlenstoffketten mit drei, vier und fünf (und sieben) Kohlenstoffatomen sich bilden können. Die einfachst-denkbaren Verbindungen derart bestehen aus drei, vier oder fünf Methylengruppen: das Trimethylen, C₃H₆ (S. 54), Tetramethylen, C₄H₈ (das.), und Pentamethylen, C₅H₁₀; das Tetramethylen ist nur in Derivaten bekannt.

Der „o. N.“ (S. 27) dieser Verbindungen ist: Cyclopropan, Cyclobutan etc.; seltener werden sie „R“-Propylen, -Butylen etc. (R = Ring) genannt.

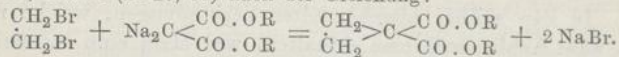
A. Trimethylen, Tetra- und Pentamethylen.

Trimethylen, C₃H₆, gleich $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$. Isomer Propylen.

Entsteht aus dem sog. Trimethylenbromid, CH₂Br—CH₂—CH₂Br, durch Erhitzen mit Natrium (*Freund*, J. pr. Ch. (2) 26, 367). Farbloses Gas. Wird von Kaliumpermanganat im Gegensatz zu Propylen nicht angegriffen. Durch Chlor substituierbar. Verbindet sich nur sehr schwer mit Brom, leichter mit Jodwasserstoff (zu Normalpropyljodid). Seine Verbrennungswärme ist weit grösser als die des Propylens. Bei 400° lagert sich Trimethylen theilweise in

Propylen um; ebenso führt natürlich die Addition von Jodwasserstoff oder Brom eine „Sprengung des Ringes“, d. i. Bildung einer offenen Kette, herbei.

Eine Trimethylen-dicarbon-säure, $C_3H_4(CO_2H)_2$, und eine Tetramethylen-dicarbon-säure, $C_4H_6(CO_2H)_2$, sind z. B. von Perkin durch Einwirkung von Aethylenbromid und von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester (zunächst als Ester) gewonnen worden, erstere (B. 17, 54) nach der Gleichung:



Zu Gunsten der Ringbildung spricht die den Olefinen (und ungesättigten Säuren) gegenüber wesentlich grössere Beständigkeit dieser Substanzen gegen Permanganat; Wasserstoff in statu nascenti ist wirkungslos; auch Brom wird nur schwer addirt (vgl. A. 284, 197).

Pentamethylen, *Pentamethen*, $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{array} > CH_2$ (Cyclopentan).

Nach normaler Reaction entsteht durch Destillation des Kalksalzes der Adipinsäure, $\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CO_2H \\ | \quad | \\ \dot{C}H_2-CH_2-CO_2H \end{array}$, das Keton, $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{array} > CO$, **Ketopentamethylen**, welches auch im Holztheer vorkommt (Fl. S.-P. 130^o, riecht pfefferminzartig). In diesem ist der Sauerstoff gegen Wasserstoff austauschbar unter Bildung von **Pentamethylen**, einer Flüssigkeit vom S.-P. 50^o (J. Wislicenus, A. 275, 322).

Pentamethylen-carbonsäure, $C_5H_8CO_2H$, ist mittelst Malon-estersynthese wie aus Ketopentamethylen gewonnen worden (B. 27, 1228). Fl., S.-P. 214^o, riecht schweissartig.

Ketopentamethylen-carbonsäure, aus Adipinsäureester und Natrium: B. 27, 102.

Ein Derivat des Pentamethylens ist die **Leuconsäure**, *Pentaketopentamethylen*, $C_5O_5 + 4 H_2O = CO \begin{array}{l} \text{CO-CO} \\ \text{CO-CO} \end{array}$, und ferner die damit eng verwandte **Krokonsäure**, $C_5H_2O_5$. Beide sind aus dem Kohlenoxydkalium (Nebenproduct bei der Darstellung des Kaliums) gewonnen worden und in theoretischer Hinsicht sehr interessant (Nietzki u. Benckiser, B. 19, 293; 20, 1617). Siehe Hexaoxybenzol.

Ueber Pentamethylen-Derivate vgl. auch B. 18, 3410; 20, 2780; 26, 513; 27, 102, 965; 28, 655.

Durch Wasserstoffentziehung leitet sich theoretisch vom Pentamethylen ab: **Cyclopentadien**, $\begin{array}{c} CH=CH \\ | \quad | \\ \dot{C}H=CH \end{array} > CH_2$, ein flüssiger, sehr reactionsfähiger Kohlenwasserstoff, S.-P. 41^o, welcher z. B. vier Halogenatome addirt; er wurde kürzlich im Steinkohlentheer aufgefunden (B. 29, 552).

Hexamethylen ist identisch mit Hexahydrobenzol (s. d.).

Heptamethylen, C_7H_{14} . Durch trockene Destillation des korksauren Kalkes entsteht das intramoleculare Keton der Korksäure,

Suberc
cirt wer
S.-P. 11
siebeng

G
mehrw
hander

steinsä

im γ-
Alloxa
— Hi

Dibr
C₄
Met
C₄E

Fur
C₄H₈O

C₄H
Brei

C₄H
Dim
C₄B

Suberon, Ketoheptamethylen, $C_7H_{12}O$, welches zu Heptamethylen reducirt werden kann, einer Flüssigkeit von schwachem Geruche nach Benzol, S.-P. 117°. Vgl. A. 275, 356; B. 27, R. 47. — Die Neigung zur Bildung siebengliedriger Ringe ist im Allgemeinen keine grosse (vgl. B. 27, 2897).

Geschlossene Ketten, in welchen ausser Kohlenstoff andere mehrwerthige Elemente (Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel) vorhanden sind, kennt man in grösserer Zahl; sie sind z. B. im Bernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ \dot{C}H_2 \cdot CO \end{matrix} > O$, im Succinimid, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ \dot{C}H_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$, im γ -Butyrolacton (S. 225), der Parabansäure (S. 287), dem Alloxan etc. anzunehmen; ferner im Pyridin, Chinolin etc. (s. d.). — Hierhin gehören insbesondere:

B. Furan, C_4H_4O , Pyrrol, $C_4H_4(NH)$, und Thiophen, C_4H_4S .

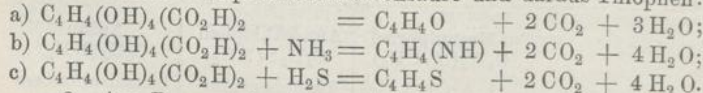
Uebersicht.

<i>Furan</i> C_4H_4O	<i>Pyrrol</i> $C_4H_4(NH)$	<i>Thiophen</i> C_4H_4S	<i>Benzol</i> C_6H_6
Dibromfuran $C_4H_2Br_2O$	Tetrajodpyrrol $C_4I_4(NH)$	Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S$	Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$
Methylfuran $C_4H_5O(CH_3)$	α -, β -Methylpyrrol $C_4H_5NH(CH_3)$	α -, β -Methylthiophen $C_4H_5S(CH_3)$	Toluol $C_6H_5(CH_3)$
Furanalkohol $C_4H_5O(CH_2 \cdot OH)$		Thiophenalkohol $C_4H_5S(CH_2 \cdot OH)$	Benzylalkohol $C_6H_5(CH_2 \cdot OH)$
Furol $C_4H_5O(CHO)$		Thiophenaldehyd $C_4H_5S(CHO)$	Benzaldehyd $C_6H_5(CHO)$
Brenzschleimsäure $C_4H_5O(CO_2H)$	α -, β -Pyrrolcarbonsäure $C_4H_5NH(CO_2H)$	α -, β -Thiophencarbonsäure $C_4H_5S(CO_2H)$	Benzoëssäure $C_6H_5(CO_2H)$
Dimethylfuran $C_4H_6O(CH_3)_2$	α -, β -Dimethylpyrrol $C_4H_6NH(CH_3)_2$	Dimethylthiophen $C_4H_6S(CH_3)_2$	Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$
	etc.		
	n-Methylpyrrol $C_4H_5(N \cdot CH_3)$	Amidothiophen $C_4H_5S(NH_2)$	Anilin $C_6H_5(NH_2)$
		Thiophensulfosäure $C_4H_5S(SO_3H)$	Benzolsulfosäure $C_6H_5(SO_3H)$

Vom Furan, Pyrrol und Thiophen leitet sich eine ganze Reihe von Abkömmlingen durch Substitution von Wasserstoff gegen Halogen, ferner durch Eintritt der Gruppen $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2\text{H}$ etc. ab. In ihren Eigenschaften erinnern Furan, Thiophen und Pyrrol vielfach an das Benzol. Vor allem ist das Thiophen dem Benzol täuschend ähnlich, z. B. im Geruch und Siedepunkt, und seine Derivate zeigen mit den entsprechenden Benzolderivaten oft eine geradezu wunderbare Aehnlichkeit in physicalischer wie chemischer Beziehung.

Furan, Pyrrol und Thiophen zeigen ferner unter einander viele Aehnlichkeit. Alle drei siedend bei relativ niedriger Temperatur ($+ 32^\circ$, 131° , 84°), sind in Wasser wenig oder nicht löslich, leicht aber in Alkohol und Aether, und zeigen mehrere analoge Farbreactionen. So geben Pyrrol wie Thiophen und ihre Derivate beim Vermischen mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure meist intensiv violette bis blaue, mit Phenanthrenchinon und Eisessig kirschrothe oder violette Färbungen. Die Pyrrolämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan carminroth ($\pi\upsilon\upsilon\acute{\rho}\acute{\rho}\acute{o}\varsigma$, feuerroth), die Furoldämpfe smaragdgrün; die letzteren färben einen mit Xylidin- oder Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen gleichfalls roth. Durch Salzsäure (Mineralsäuren) wird Furan in ein unlösliches, amorphes Pulver, Pyrrol desgleichen in ein unlösliches, amorphes, braunrothes Pulver verwandelt (Pyrrolroth); Thiophen hingegen wird nicht verändert. Die Derivate zeigen meist ein ähnliches Verhalten. Pyrrol hat zum Unterschied von den beiden anderen Verbindungen schwach basische Eigenschaften.

Bildung. 1. Aus Schleimsäure (s. S. 255), $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})_2$. Dieselbe wird durch trockene Destillation in Brenzschleimsäure (Furancarbonsäure), $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CO}_2\text{H})$, und diese durch Erhitzen mit Natronkalk in Furan übergeführt. Durch Einwirkung von Ammoniak (trockene Destillation des Ammoniaksalzes) gehen Schleimsäure und auch Brenzschleimsäure in Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, über. Durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum endlich entsteht Thiophenmonocarbonsäure und daraus Thiophen:



2. Aus Bernsteinsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$. Das Succinimid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH})$, liefert beim Glühen mit Zinkstaub Pyrrol; bern-

steins

(Vollh

desgle

Thiop

ammc

(S. 2

Tabe

pyrrc

B. 18

bindu

überg

furan

Auste

Dime

entsp

NH

H₂S

achte

tione

je zv

Schw

ein c

lich

Thio

Deri

lauf

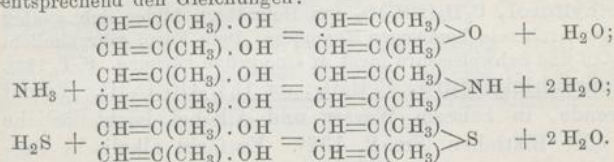
steinsaures Natron beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid Thiophen (Volhard-Erdmann, B. 18, 454).

3. Aus Acetylen und Ammoniak entsteht in der Glühhitze Pyrrol; desgleichen beim Ueberleiten von Aethylen über glühenden Pyrit Thiophen.

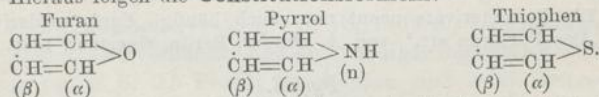
4. Pyrrol entsteht aus Furan durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (B. 20, Ref. 221).

5. Aus Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ (S. 230), entsteht durch Wasserabspaltung Dimethylfuran (siehe Tabelle), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol, mit Phosphorpentasulfid endlich Dimethylthiophen (Paal, B. 18, 58, 367 ff.; 20, 1074).

Es verhält sich dabei so, als ob es zunächst in die isomere Verbindung $\text{CH}_3\text{-C(OH)=CH-CH=C(OH)-CH}_3$, gleich $\begin{matrix} \text{CH=C(CH}_3\text{)(OH)} \\ \text{CH=C(CH}_3\text{)(OH)} \end{matrix}$ überginge. Unter dieser Annahme erscheint die Bildung des Dimethylfurans als einfache Anhydridbildung, jene des Dimethylpyrrols als Austausch von 2(OH) gegen NH (Imidbildung), endlich jene des Dimethylthiophens als Sulfidbildung [Austausch von 2(OH) gegen S], entsprechend den Gleichungen:



Hieraus folgen die **Constitutionsformeln**:



Dieselben erhalten eine Bestätigung durch die mehrfach beobachtete Fähigkeit dieser Substanzen, mit Brom oder Wasserstoff additionelle Verbindungen zu liefern (s. Pyrrolin).

Ueber die Constitution dieser Körper s. auch S. 318.

Nach obigen Constitutionsformeln sind bei Furan und Thiophen je zwei **isomere** Monoderivate möglich: 1) solche, bei denen ein dem Schwefel etc. benachbartes Wasserstoffatom (α), und 2) solche, bei denen ein quasi mittelständiges Wasserstoffatom (β) substituiert ist. Thatsächlich sind vielfach je zwei solche Isomere beobachtet worden; z. B. zwei Thiophensäuren (s. Tab.). Bei Pyrrol dagegen sind dreierlei solche Derivate (α-, β- und n-) denkbar und bekannt.

Furan.

Furan, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, findet sich im Fichtenholzzöl, im Holztheervorlauf etc., und entsteht bei der Destillation von Zucker mit Kalk. Es

314 XV. Uebergang zu den aromat. Verbindungen.

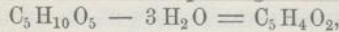
bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und dem S.-P. 32°.

Methylfuran, *Sylvan*, $C_4H_3O(CH_3)$, findet sich gleichfalls im Fichtenholzlöl. S.-P. 63°.

Dimethylfuran, $C_4H_2O(CH_3)_2$, entsteht neben den vorigen Verbindungen aus Zucker und Kalk. Bildung aus Acetylaceton s. o. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. S.-P. 94°. Verharzt durch concentrirte Säuren. Ist wieder rückwärts in Acetylaceton überführbar.

Furanalkohol, $C_4H_3O(CH_2.OH)$. Aus Furoi und Alkali wie Benzylalkohol aus Benzaldehyd (s. d.). S.-P. 169°.

Furoi, *Furaldehyd*, $C_5H_4O_2$ (*Döbereiner*), entsteht durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf Kohlenhydrate, besonders glatt aus Arabinose und Xylose, von welchen es sich durch einfache Wasserabspaltung ableitet:



und ist z. B. im Fuselöl enthalten. Angenehm riechendes, farbloses, an der Luft sich bräunendes Oel, S.-P. 162°, von Aldehydcharakter. Reactionen: B. 20, 540.

Methylfuroi, $C_5H_3(CH_3)O_2$ (im Holztheer), bildet sich analog aus der Arabinose homologen Rhamnose. Dem Furoi sehr ähnlich. Mit Alkohol und Schwefelsäure giebt es eine grüne Färbung. S.-P. 183°.

Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3 = C_4H_3O(CO_2H)$. Leicht sublimirende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 132°. Entfärbt alkalische Permanganatlösung fast augenblicklich. Darstellung A. 261, 379.

Die Furanerivate nennt man auch häufig „Furfuran“derivate. Vgl. „Das Furfuran etc.“, von A. *Bender*, Berlin, Gaertner, 1889.

Pyrrrol.

Das **Pyrrrol** ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls (*Runge*) und des Knochenöls (*Anderson*). Bildung: s. v. S. und B. 19, 3027. Farblose Flüssigkeit vom S.-P. 131° und chloroformähnlichem Geruch. Polymerisirt sich leicht. — Als Base secundär. Sein Imidwasserstoff ist gegen Alkyl oder Acetyl, aber auch gegen Metalle ersetzbar.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht unter Sprengung des Ringes, Wasserstoffaufnahme und Ammoniakentwicklung das Dioxim des Bernsteinsäurealdehyds, $\begin{matrix} CH_2-CH=N.OH \\ | \\ CH_2-CH=N.OH \end{matrix}$ welches bei der Reduction Tetramethyldiamin (s. d.) liefert (B. 22, 1968). (Analog geht Dimethylpyrrrol in Acetylaceton-dioxim über.)

Aus Pyrrrol und Kalium oder Aetzkali erhält man das

Pyrrrolkalium, C_4H_4NK , eine weisse, durch Wasser sich rückwärts zersetzende Substanz, welche durch Einwirkung von Methyljodid und Natriummethylat in Pyridin (s. d.) übergeht.

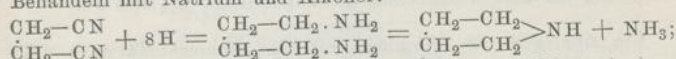
Durch Einwirkung von Jod und Alkali entsteht das

Tetraiodpyrrol, *Jodol*, $C_4I_4(NH)$, hellgelbe Blättchen, ein geruchloses Antisepticum von milderer Wirkung wie Jodoform.

Durch Zink und Eisessig entsteht aus Pyrrol das

Pyrrrolin, $C_4H_6(NH)$, farblose Flüssigkeit, S.-P. 91° , starke secundäre Base; durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wird es weiter reducirt zu **Pyrrrolidin**, $C_4H_8(NH)$, das auch durch Einwirkung von Natrium auf Succinimid in Alkohol entsteht, eine farblose, stark alkalische, dem Piperidin ähnliche Base, S.-P. 86° . Durch Jodmethyl und Aetzkali geht hieraus Pyrrolylen, C_4H_6 (S. 65), hervor.

Pyrrrolidin ist ferner synthetisch zu erhalten durch Erhitzen von β -Chlorbutylamin (S. 204) mit Alkali, sowie aus Aethyleneyanid durch Behandeln mit Natrium und Alkohol:



(daher „Tetramethylenimin“, *Ladenburg*, B. 19, 782; 20, 442).

Methylpyrrol, $C_4H_8(CH_3)NH$, kommt in zwei isomeren Modificationen (α und β) im Knochenöl vor, desgl. das S. 313 besprochene **Dimethylpyrrol**, $C_4H_8(CH_3)_2NH$.

Das Anhydrid der α -Pyrrolcarbonsäure, $C_4H_3NH(CO_2H)$,

Pyrocoll, C_6H_3NO , gelbliche Blättchen, entsteht bei der Destillation der Gelatine. Die Säure selbst bildet metallgrüne Prismen.

Tabelle der Pyrrollderivate: B. 20, 2594.

Thiophen.

Das **Thiophen** (*V. Meyer*, B. 16, 1465 ff.) ist gleichfalls im Steinkohlentheer vorhanden und ein ständiger Begleiter des Theerbenzols (zu z. B. 0,5 Proc.); desgleichen sind seine Homologen **Thiotolen** (Methylthiophen) und **Thioxen** (Dimethylthiophen) Begleiter des Theertoluols und -Xylols, u. s. f. Es besitzt fast gleichen Siedepunkt (84°) wie Benzol ($80,4^{\circ}$) und wird von letzterem getrennt durch wiederholtes Ausschütteln mit einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure, welche hauptsächlich Thiophen (zu Thiophensulfosäure) löst (vgl. B. 17, 2641, 2852), oder mit (das Thiophen bindendem) basischem Quecksilbersulfat. Auch von anderen Reagentien (Jod, Brom) wird es stärker angegriffen als Benzol.

Synthetisch erhält man Thiophen (s. a. S. 312) beim Durchleiten von Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, durch glühende Röhren (*Kekulé*); ferner durch Erhitzen von Crotonsäure oder N.-Buttersäure, Paraldehyd, Erythrit, Aether etc. mit Phosphorpentasulfid (in geringer Menge).

Die Darstellung und die Eigenschaften der Thiophenderivate sind zum Theil fast buchstäblich diejenigen der Benzolderivate. So kann man aus Thiophen und Salpetersäure ein Nitrothiophen (analog Nitrobenzol, s. d.) erhalten, und dies zu einem Amidothiophen reduciren; letzteres ist aber viel unbeständiger als das entsprechende Amidobenzol (Anilin).

Thiophensulfosäure, $C_4H_3S(SO_3H)$, spaltet sich beim Ueberhitzen mit Wasser in Thiophen und Schwefelsäure.

Durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Phosphorpentasulfid entsteht das Phenol (s. d.) des Thiotolens, das Thiotenol, $C_4H_2S(CH_3)(OH)$ (B. 19, 553).

Die blaue Färbung, welche beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure eintritt, beruht auf der Bildung des blauen Farbstoffs „Indophenin“, $C_{12}H_7NOS$.

Ein Analogon des Thiophens mit fünf Kohlenstoffatomen wäre das Penthiofen, $CH_2 \left\langle \begin{array}{l} CH=CH \\ CH=CH \end{array} \right\rangle S$. Ein Methylderivat desselben ist bekannt; es zeigt ganz den Charakter und die Farbenreactionen des Thiophens, wird aber durch Kaliumpermanganat völlig zerstört.

Vgl. V. Meyer: Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888.

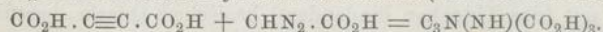
C. Azole: Pyrazole, Thiazole und verwandte Verbindungen.

1. Pyrazole.

Pyrazol, $C_3H_4N_2$, = $\begin{array}{l} HC=N \\ HC=CH \end{array} \rangle NH$, farblose Nadeln,

Sm.-P. 70° , S.-P. 185° , eine schwache Base von benzolartigem Charakter (B. 28, 714) und daher z. B. von grosser Beständigkeit, ist die Muttersubstanz des Antipyrins. Theoretisch leitet es sich vom Pyrrol durch Austausch von (CH) gegen N ab. Wurde synthetisch erhalten (E. Buchner, A. 273, 214).

Acetylendicarbonsäure und Diazoessigsäure (resp. deren Ester) vereinigen sich direct zu Pyrazoltricarbonsäure (bezw. zu deren Ester):



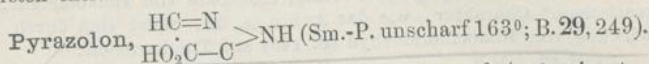
Acetylendicarbonsäure Diazoessigsäure Pyrazoltricarbonsäure

(Bei der Reaction erfolgt Wanderung des Wasserstoffes vom Kohlenstoff der Diazoessigsäure zum Stickstoff.) — Pyrazoltricarbonsäure zerfällt leicht in 3 (CO_2) und Pyrazol. — Auch durch Einwirkung von Hydrazin auf Epichlorhydrin wurde Pyrazol dargestellt (B. 23, 1103).

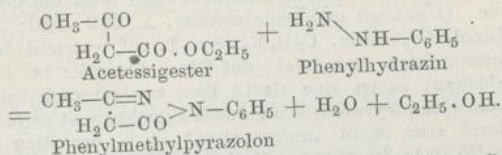
Durch Wasserstoffzufuhr leiten sich vom Pyrazol theoretisch ab

Pyrazolin, $C_3H_6N_2$, und Pyrazolidin, $C_3H_8N_2$, von welchen nur das erstere (aus Hydrazinhydrat und Acrolein darzustellen) bis jetzt bekannt geworden ist (J. pr. Chem. 50, 531).

Durch Austausch von zwei Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Sauerstoff entsteht aus der Formel des Pyrazolins jene des

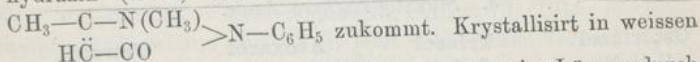


Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester erhält man unter Austritt von Wasser und Alkohol ein Derivat des Pyrazolons sehr wahrscheinlich nach folgender Reaction:



Phenylmethylpyrazolon, $C_{10}H_{10}N_2O$, derbe Prismen, Sm.-P. 127°. Besitzt als Acetessigesterderivat noch die Fähigkeit, Wasserstoff gegen Alkyl auszutauschen (s. S. 237). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol erhält man unter eigenthümlicher Umlagerung

Antipyrin, Phenylmethylpyrazolon, $C_{11}H_{12}N_2O$, welches auch durch Einwirkung von Acetessigester auf Methylphenylhydrazin (s. d.) entsteht und dem daher die Constitution

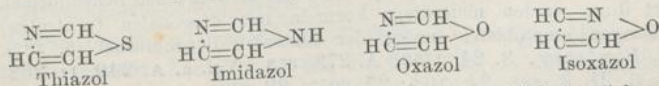


Tafeln oder Blättchen, Sm.-P. 113°, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid roth, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt wird. Ist ein ausgezeichnetes Fiebermittel. (L. Knorr, A. 238, 137 ff.)

Kochen von Antipyrin in Toluollösung mit Natrium unter Einleiten von Kohlendioxyd führt unter Wasserstoffaufnahme zu β -Methylamidocrotonsäureanilid (B. 25, 1870).

Alle dem Acetessigester ähnlich constituirten Verbindungen (β -Ketonsäuren, β -Ketaldehyde, β -Diketone) geben mit Phenylhydrazin wie mit Hydrazinhydrat gleichfalls Derivate des Pyrazols.

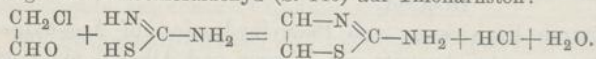
2. Thiazole, Imidazole, Oxazole.



Thiazol, C_3H_3NS , farblose Flüssigkeit, S.-P. 117°, leitet sich vom Thiophen in gleicher Weise wie Pyridin vom Benzol, durch Austausch von (CH) gegen N, ab, und erinnert wie seine Derivate in seinen

Eigenschaften sehr an die Basen der Pyridinreihe. Es entsteht aus Amidothiazol (s. u.) durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff, welcher sich in ähnlicher Weise wie der Uebergang des Anilins in Benzol (s. d.) bewirken lässt.

Amidothiazol, $C_3H_2NS.NH_2$, eine Base von vollkommen „aromatischem“ Charakter, wie das Anilin (s. d.), bildet sich durch Einwirkung von Monochloraldehyd (S. 146) auf Thioharnstoff:



Thioharnstoff, Pseudoform.

Aus dieser und ähnlichen Bildungsweisen folgt die Constitution der Thiazole. (*Hantzsch* und seine *Schüler*, A. 249; 250; 265, 108.)

Imidazol, *Glyoxalin*, $C_3H_4N_2$, Sm.-P. 92°, entsteht durch Einwirkung concentrirten Ammoniaks auf Glyoxal, glatter bei Gegenwart von Formaldehyd; es ist eine starke Base von schwach fischartigem Geruch. Isomer mit Pyrazol. Wird durch Permanganat oxydirt, durch Benzoylchlorid sehr leicht „aufgespalten“ (d. h. der Ring wird gesprengt) (B. 25, 281; 26, 973). — Derivate: *Wallach*, A. 184, 1 („Oxaläthylin“ etc.); B. 13, 511; ferner B. 22, 1353; A. 273, 267.

Ein methylirtes Dihydroimidazol, $C_3H_3(CH_3)N_2.H_2$, Aethenyläthylendiamin, wird seiner Harnsäure lösenden Wirkung wegen unter dem Namen *Lysidin* therapeutisch verwendet.

Auch das Alloxan kann als ein Imidazolderivat aufgefasst werden. Ueber *Oxazole* s. B. 21, 2192; über *Isoxazole*, B. 24, 3900.

3. Stickstoffreichere Azole.

Osootriazol	Triazol	Azoxazol	Tetrazol
$C_2H_3N_3$	$C_2H_3N_3$	$C_2H_2N_2O$	CH_2N_4
$\begin{array}{c} HC=N \\ \\ HC=N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$	$\begin{array}{c} N=CH \\ \\ HC=N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$	$\begin{array}{c} HC=N \\ \\ HC=N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$	$\begin{array}{c} HC=N \\ \\ N=N \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} NH$
(A. 262, 314)	(B. 25, 225)	(B. 24, 1165)	(B. 25, 1411;
Sm.-P. 22°,	(auch „ <i>Pyrrhodiazol</i> “	„ <i>Furazan</i> “	26, 2392)
S.-P. 204°	genannt)	(als Carbon-	Sm.-P. 155°,
in H_2O l. lösl.	Nadeln, Sm.-P. 121°	säure	in H_2O l. lösl.;
schwach basisch	in H_2O leicht lösl.	bekannt).	schwache Säure;
und sauer.			Salze verpuffen.

Die vorstehend in Classe XV gegebenen Constitutionsformeln mit ihren doppelten Bindungen entsprechen der *Kekulé'schen* Benzolformel. Statt ihrer werden neuerdings Formeln mit diagonalen (centralen) Bindungen empfohlen, analog der centralen Benzolformel (S. 332). Vgl. *Bamberger*, B. 24, 1758; A. 273, 373. Vgl. a. A. 249, 1; 262, 265; B. 21, R. 888; 24, 3485; 27, 3077; 28, 1501 etc.

II.

I
sind e
 $C_n H_{2n}$
Hydro
nun s
linge
= M
 $C_2 H_4$
metha
als M
als zv
oder
sachli
wärtig
Als B
sie si
Benzo
Benzo
die M
wasse
es si
Wass
weit