

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.

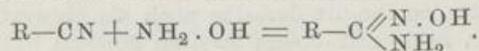
So wie das Ammoniak, so lassen sich auch das Hydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, bezw. dessen Reste in Säuren einführen. So entsprechen den Imidchloriden die *Oximchloride*, $\text{R}-\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{Cl}$, den Imidhydraten die *Hydroximsäuren*, $\text{R}-\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{OH}$, 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.

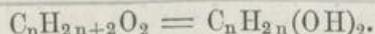
Amidoxime erscheinen nach Bildung und Eigenschaften als Amidine, in welchen ein Imid-Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen aus Nitrilen durch Addition von Hydroxylamin:



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.

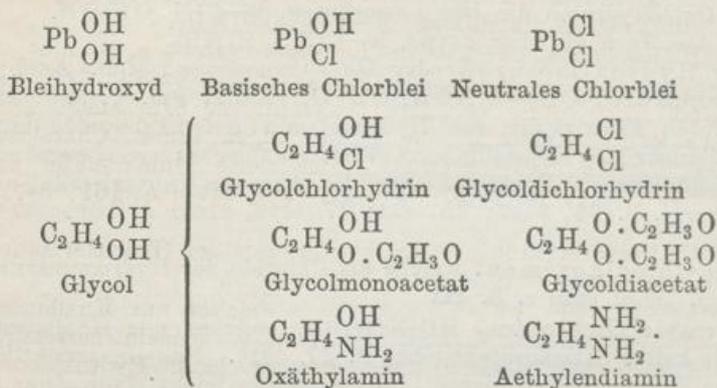
VIII. Mehrwerthige Alkohole.

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).

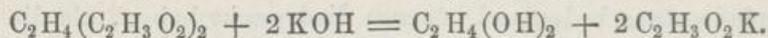
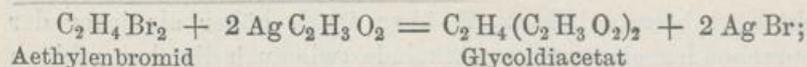
Constitution. Sind die einwerthigen Alkohole durch die Anwesenheit eines an einen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Hydroxyls charakterisirt, so hat man in den zweiwerthigen Alkoholen zwei solche Hydroxyle anzunehmen. So wie man die einwerthigen Alkohole als Oxykohlenwasserstoffe auffassen kann, kann 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:

a) Durch Umwandlung in die Di-essigsäureester mittelst Silber- oder Kaliumacetat, und Verseifen der gebildeten Ester durch Kali oder Barytwasser:

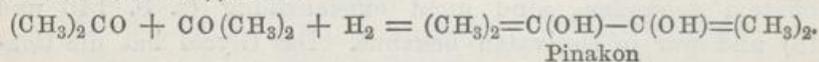


Bei der praktischen Darstellung des Glycols aus Aethylenbromid, essigsauerm Kali und starkem Alkohol (*Demole*) tritt diese Verseifung direct beim längeren Kochen des Gemisches ein.

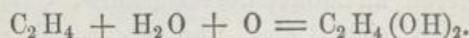
b) Durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd oder Kaliumcarbonat, wodurch die auftretende Säure gebunden und so die Reaction beschleunigt wird:



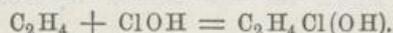
2) Bei der Reduction von Ketonen zu secundären Alkoholen entstehen als Nebenproducte die sogenannten *Pinakone* (ditertiäre Glycole, s. Pinakon, S. 200); z. B.:



3) Durch Vereinigung von Olefinen mit Wasserstoffsperoxyd oder durch Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat entstehen direct Glycole:

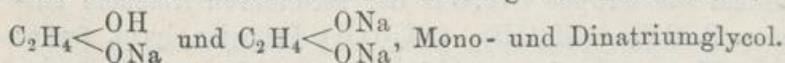


In entsprechender Weise entstehen durch Vereinigung mit unterchloriger Säure Glycolchlorhydrine:

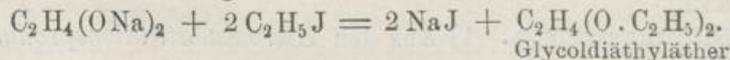


4) Durch Einwirkung wässriger Formaldehydlösung auf Aldehyde und Ketone bei Gegenwart von Kalk entstehen unter Wasseraustritt mehrwerthige Alkohole (*Tollens*, B. 27, 1087).

Verhalten. 1) Der Wasserstoff ist, wie bei den einwerthigen Alkoholen, bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium durch diese Metalle ersetzbar unter Bildung von *Alkoholaten*, z. B.



2) Durch Behandeln der letzteren Verbindungen mit Jodalkyl kann das Metall gegen neue Alkoholradicale ausgetauscht werden, unter Bildung von *Aethern* des *Glycols*:



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 230^0 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.

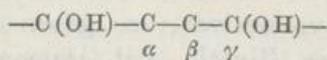
Aethylen glycol (1, 2-Aethandiol), $C_2H_4(OH)_2$ (*Wurtz*, A. 100, 110), wird aus Aethylenbromid mittelst Kaliumacetat in alkoholischer (*Demole*) oder Kaliumcarbonat in wässriger Lösung (A. 192, 250) dargestellt (s. o.). Eigenschaften s. o. Seine Formel ist durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Oxydationsmittel führen in Glycolsäure und Oxalsäure über.

Propylenglycole, $C_3H_6(OH)_2$, sind in zwei isomeren Formen bekannt.

a) Trimethylenglycol (1,3-Propan diol), 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-Propan diol). 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- α -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, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}=(\text{CH}_3)_3$, s. S. 153.

Hexadecylenglycol, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2$, ist paraffinähnlich.

Derivate der Glycole.

Aethyläther. Glycoläthyläther, $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, 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, $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, und Glycoldiacetat, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$, sind in Wasser leicht lösliche, ein wenig niedriger wie Glycol siedende Flüssigkeiten. Ersteres geht durch Salzsäure in Glycolchloracetin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(\text{Cl})\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 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).

Acetencyanhydrin, $(CH_3)_2=C(OH)-CN$ (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.:

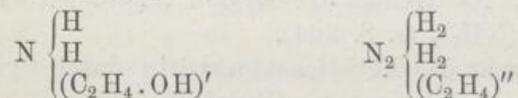
Glycolmercaptan (1, 2-Aethandithiol), $C_2H_4(SH)_2$, und **Aethylenmonothiohydrat**, $C_2H_4(OH)(SH)$. **Thiodiglycolchlorid**, $S(C_2H_4Cl)_2$, ist eine äusserst giftig wirkende Flüssigkeit.

Amine der zweiwerthigen Alkohole

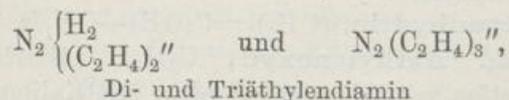
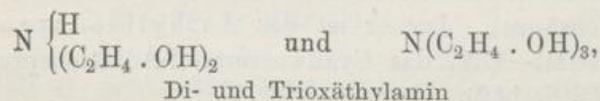
können sich vom Glycol entweder durch einmaligen oder zweimaligen Austausch von Hydroxyl gegen Amid ableiten:



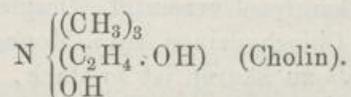
In ersterem Falle entstehen *einwerthige*, sauerstoffhaltige (primäre) Amine, welche gleichzeitig noch Alkoholcharakter besitzen, in letzterem *zweiwerthige*, sauerstofffreie, dem Aethylamin völlig analoge (primäre) Basen, „Diamine“. Man kann diese Verbindungen natürlich auch von einem resp. zwei Molecülen 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 Constitution das Verhalten von primären, secundären etc. Aminen, resp. von Ammoniumbasen. Demgemäss vermag z. B. Aethylen-

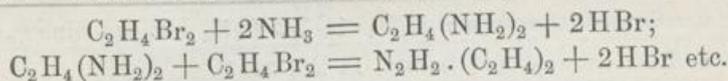
diamin sowohl mit den Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale, als auch mit Aethylenbromid (s. u.) zu reagiren.

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 $N(C_2H_5)_2 - CH_2 - CH_2(OH)$ „Diäthylmethylnalkin“ 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).

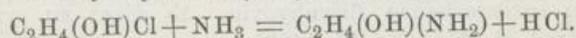
Die Bildungsweisen sind meist analog denjenigen der einwerthigen Alkoholbasen:

1) Durch Erhitzen von Aethylenbromid etc. mit alkoholischem Ammoniak auf 100^0 (*Hofmann*):



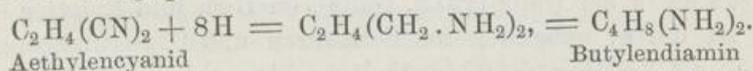
Die gleichzeitig entstehenden primären, secundären und tertiären Basen kann man durch fractionirte Destillation trennen.

In analoger Weise erhält man bei Anwendung von Aethylenchlorhydrin etc. die Oxyalkylbasen (s. o.), z. B.:

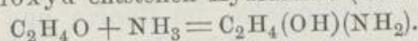


Mit Trimethylamin liefert das Aethylenchlorhydrin das salzsaure Salz des Cholins.

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:



Aethylendiamin (1, 2-Aethandiamin), $C_2H_4(NH_2)_2$, ist eine farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von ammoniakähnlichem Geruch; S.-P. 123^0 .

Trimethylendiamin, $C_3H_6(NH_2)_2$, 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).

Tetramethylendiamin (1, 4-Butandiamin) *Putrescin*, *Butylen-diamin*, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{NH}_2)$, 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).

Pentamethylendiamin, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2(\text{NH}_2)$, *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 krystallisierende 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 krystallisierende, 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*) ($\nu\epsilon\upsilon\rho\omicron\nu$, Nerv), mit dem ungesättigten Radical „Vinyl“, C_2H_3 , eine dem Cholin sehr ähnliche, auch aus der Gehirnsubstanz 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.

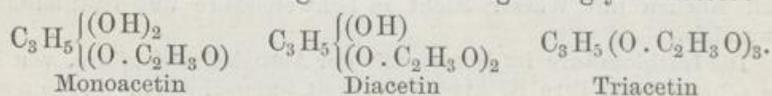
Aethionsäure, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{S O}_3\text{H}) - \text{CH}_2(\text{S O}_3\text{H})$ (s. o.), ist ein Schwefelsäureester der Isäthionsäure, worin diese als Alkohol fungirt. Ihr Anhydrid ist das oben genannte Carbylsulfat.

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 zweiwerthigen Alkoholen, Verbindungen bekannt, welche an Stelle von Hydroxyl mehrere verschiedene Substituenten enthalten.

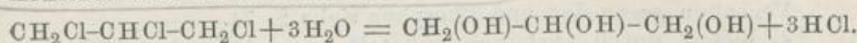
Die dreiwertthigen Alkohole sind farblose, dicke, in Wasser meistens leicht lösliche Flüssigkeiten von süßem Geschmack und hohem Siedepunkt. Ausser Glycerin kennt man manche ihm ähnliche kohlenstoffreichere Alkohole dieser Classe, z. B. **Pentaglycerin**, $\text{CH}_3 - \text{C}[\text{CH}_2 \cdot \text{OH}]_3$, 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.

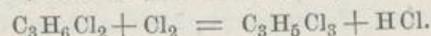
So ist die Verbindung $\text{CH}(\text{OH})_3$ nicht existenzfähig. Derivate sind der **Orthoameisensäureester** (S. 158) und der **Orthoessigsäureester**, $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O C}_2\text{H}_5)_3$ (flüssig, S.-P. 142°).

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 Allylalkohols 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 Spaltpilzgärungen (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 162^0 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.

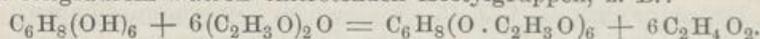
Mono-, Di- und Tripalmitin, $C_3H_5(OH)_2(O.C_{16}H_{31}O)$ etc., sind synthetisch darstellbare, bei fast gleichen Temperaturen (58° , 59° , 66°) schmelzende Massen. Das Tripalmitin ist aus Palmöl (s. S. 172) darstellbar und bildet wie das **Tristearin**, Sm.-P. 72° , perlmutterglänzende Blättchen; hingegen 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 essigsäurem Natron eintretenden Acetylgruppen, z. B.:



Man kann auch den Ester des betreffenden Alkohols mit einer halogenhaltigen Säure (besonders geeignet ist Brombenzoesäure) 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 unzerstört 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,

$C(OC_2H_5)_4$, zu betrachten, eine ätherisch riechende Flüssigkeit vom S.-P. 159°.

Erythrit (Butantetrol), *Phycit*, $C_4H_6(OH)_4$ (*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, $C(CH_2OH)_4$, synthetisch erhalten, A. 276, 58.

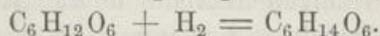
2. Fünfwerthige Alkohole.

Pentoxypentan, *Arabitol*, $C_5H_7(OH)_5$, 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, $C_5H_6(OH)_5CH_3$, aus Rhamnose; Sm.-P. 121°.

3. Sechswerthige Alkohole, Hexite. Mannit (Hexanhexol), $C_6H_{14}O_6$, = $C_6H_8(OH)_6$ (*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 vermittelt 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, $C_6H_{12}O_5$, und Mannid, $C_6H_{10}O_4$) 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, $C_6H_8(O \cdot NO_2)_6$, **Nitromannit**, bildet glänzende Nadeln und ist explodirbar. Das **Acetat**, $C_6H_8(O \cdot C_2H_3O)_6$, entsteht durch Essigsäureanhydrid.

Dulcit, *Melampyrin*, $C_6H_8(OH)_6$, 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 Dulcitol zu demselben Hexyljodid wie den Mannit. Dulcitol 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:

Glucoheptit, **Volemit** (beide $C_7H_{16}O_7$); **Mannoctit**, **Glucooctit** (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.

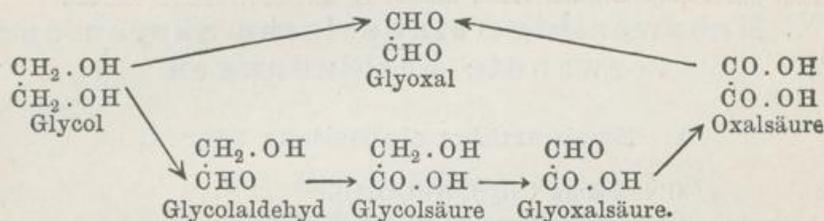
Durch Oxydation mehrwerthiger Alkohole entstehen aber nicht nur (resp. können entstanden gedacht werden) Aldehyde, Ketone und Säuren, sondern auch *zahlreiche Verbindungen, welche*

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*, *Ketonsäuren* 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.

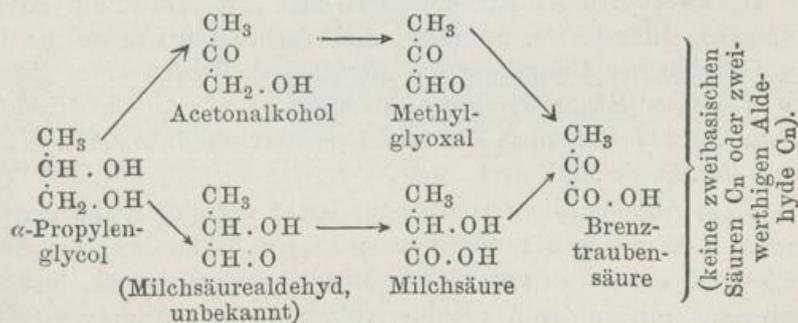
Uebersicht der Oxydationsproducte

a) Der zweiwerthigen diprimären Alkohole:



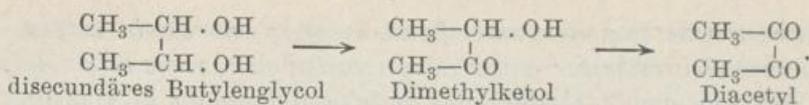
Mögliche Producte: zweiwerthige Aldehyde, zweibasische Säuren, Alkoholaldehyde, Alkoholsäuren, Aldehydsäuren.

b) Der zweiwerthigen primär-secundären Alkohole:



Mögliche Producte: Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Ketonaldehyde, Alkoholsäuren, Ketonsäuren.

c) Der zweiwerthigen disecundären Alkohole: Ketonalkohole, Diketone (keine zweibasischen Säuren oder Alkoholsäuren C_n):



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 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$,
 Oxycaprinsäuren $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$, 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-