

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_2H_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 Oxysäure, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$, 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 Kohlenstoffoxysulfid, 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:

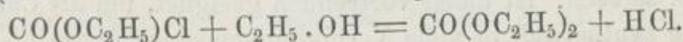
Neutrale Derivate	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Kohlensäure- äthylester	COCl_2 Chlorkohlenoxyd	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Harnstoff
Saure Derivate	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{H} \cdot \text{O}$ Aethylkohlen- säure	$\text{CO}(\text{Cl})(\text{OH})$ Chlorkohlensäure	$\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OH})$ 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: $\text{CO}_2 + \text{KOC}_2\text{H}_5 = \text{CO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K}$. Perlmutterglänzende Blättchen, welche schon durch Wasser in Kaliumcarbonat und Alkohol gespalten werden.

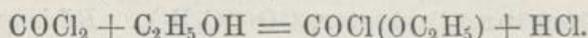
B. Chloride der Kohlensäure.

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 $\text{Cl}-\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$, 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.

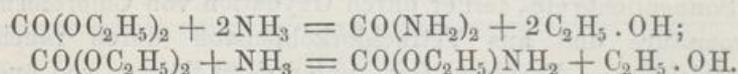
Das neutrale Amid der Kohlensäure ist der Harnstoff oder das Carbamid, das saure Amid (Amidsäure) die Carbamidsäure.

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.

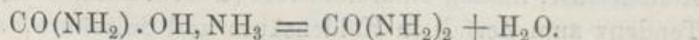
Das „*Orthoamid*“ der Kohlensäure, $\text{C}(\text{NH}_2)_4$,* ist seither unbekannt, statt seiner entsteht Guanidin.

Die *Bildung* des Harnstoffs und der Carbamidsäure ist völlig analog derjenigen der Säureamide im Allgemeinen:

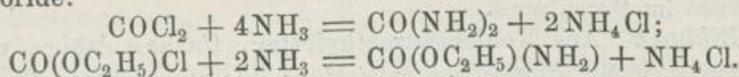
1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester:



2. Durch Abspaltung von Wasser aus (kohlen-saurem oder) carbamidsaurem Ammoniak. Kohlensäure und Ammoniak vereinigen sich in trockener Form direct zu carbamidsaurem Ammoniak (sogenanntem wasserfreiem, kohlen-saurem Ammoniak), $\text{CO}(\text{NH}_2).\text{OH}$, 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, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$. Das Ammonsalz (s. o.), eine weisse Masse, dissociirt 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, $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$. 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, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus welchem das *Nitramid*, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$, 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, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, 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.

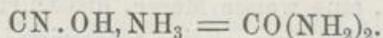
Aethylcarbamidsäureäthylester, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (*Aethylurethan*), flüssig, S.-P. 175° , entsteht z. B. durch Erhitzen von Cyansäureäther mit Alkohol auf 100° (directe Vereinigung).

Imidodicarbonsäurediäthyläther, $\text{NH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 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 OC_2H_5 gegen NH_2) leitet sich daraus der Allophansäureester, durch zweimalige Amidbildung das Biuret ab.

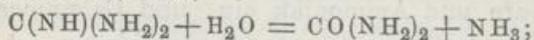
Harnstoff, Carbamid, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Im Harn aufgefunden 1773. Ist enthalten im Harn der Säugethiere, Vögel und einiger Reptilien, sowie in einigen anderen thierischen Flüssigkeiten.

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):



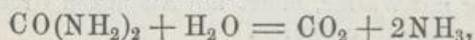
durch Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd, durch Spaltung von Kreatin (S. 287) mit Alkali, durch Oxydation von Harnsäure etc.

Darstellung. 1. Aus Harn durch Eindampfen, Zusatz von Salpetersäure und Zerlegen des abgeschiedenen und gereinigten salpetersauren Harnstoffs mit Baryumcarbonat.

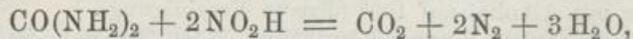
2. Aus Kaliumcyanat und somit aus Ferrocyankalium durch Erwärmen der Lösung mit Ammonsulfat (Darstellung: B. 26, R. 779):



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.

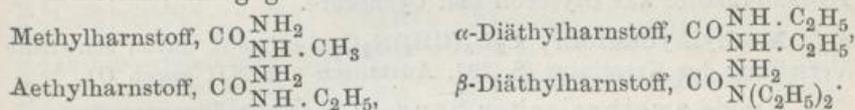
Der basische Charakter des Ammoniaks ist im Harnstoff durch den Einfluss des (negativen) Carbonyls erheblich geschwächt.

Unter den Salzen des Harnstoffs mit Säuren sind zu erwähnen:

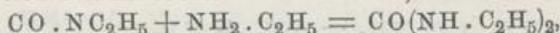
Harnstoffnitrat, $\text{CON}_2\text{H}_4, \text{HNO}_3$, glänzende weisse Blätter, in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslich; ferner das **salzsaure, oxalsaure und phosphorsaure Salz**. — Wie das Acetamid bildet Harnstoff aber auch mit Basen Salze, besonders mit Quecksilberoxyd (z. B. $\text{CON}_2\text{H}_4 + 2\text{HgO}$); 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 wässrigen 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.

Alkylirte 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 flüssig 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:

Acetylharnstoff, $\text{CON}_2\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$; 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:

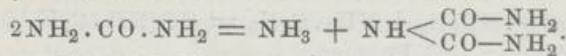
Hydantoin, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}\cdot\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \\ | \\ \text{NH}\cdot\text{CH}_2 \end{array}$, Lactylharnstoff, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{array}$

Hydantoin, *Glycolylharnstoff*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (Nadeln, neutral), und Hydantoin, *Glycolursäure*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ (Prismen), sind Derivate der Glycolsäure; ersteres geht durch partielle Verseifung in Hydantoin-säure 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. Hydantoin, *Glycolursäure* aus Glycocoll und Cyansäure.

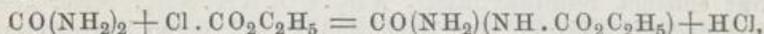
Methylhydantoin, $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}_2$, entsteht durch schwache Verseifung des Kreatinins (S. 287, Austausch von NH gegen O).

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.

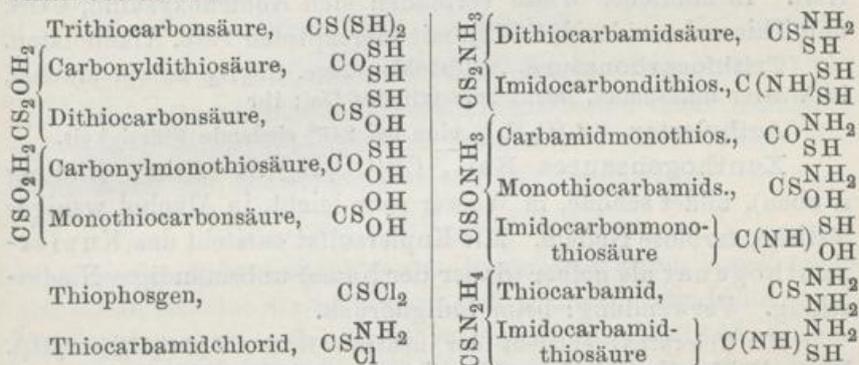
D. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure.

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 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:



Diese Verbindungen sind dreierlei Art. Die einen enthalten die Gruppe =C=S : „Thiocarbon-“ und „Thiocarbamid-“verbindungen; die anderen die Gruppe =C=O : „Carbonyl-“ und „Carbamid-“verbindungen; die dritten die Gruppe =C=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 Methylsulhydrat zerfällt.

Thiophosgen. *Thiocarbonchlorid*, CSCl_2 . Durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entsteht zunächst die Verbindung $\text{CCl}_3\text{-SCl}$, welche dann mit Zinnchlorür in Thiophosgen übergeführt wird. Letzteres ist eine rothe, leicht bewegliche, stark rauchende

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 Rhodanmon, 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

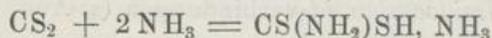
Aethylester, $CS_3(C_2H_5)_2$, eine bei 240° siedende Flüssigkeit.

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.

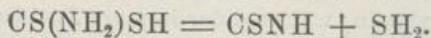
Mit Chloräthyl entsteht der neutrale Ester $CS(OC_2H_5)(SC_2H_5)$. Die freie Xanthogensäure, *Xanthonsäure*, $CS(OC_2H_5)SH$, ist ein in Wasser unlösliches, schon bei 25° in $CS_2 + C_2H_5.OH$ zerfallendes Oel.

Geschwefelte Carbamidsäuren. Das Ammonsalz der

Dithiocarbamidsäure, $CS(NH_2)SH$, entsteht durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in Alkohol:

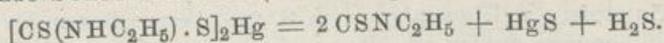


(siehe S. 271). Die freie Säure ist ein röthliches Oel, das sich leicht in Rhodanwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt:



In analoger Weise vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit *primären* Aminen zu den Aminalsalzen alkylirter Dithiocarbamidsäuren. So entsteht mit Aethylamin äthyldithiocarbamidsaures 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,

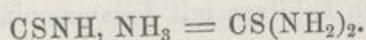
welche beim Kochen mit Wasser in Quecksilbersulfid und das entsprechende Senföl zerfallen (Darstellung der letzteren s. S. 273):



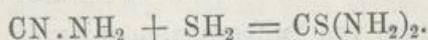
Secundäre Amine vermögen auch alkylierte Dithiocarbamidsäuren, die letzteren aber nicht, Senföle zu liefern (S. 273).

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:

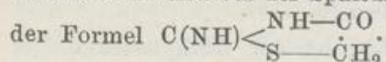


Rhombische, sechsseitige Prismen, in unreiner Form lange, seidglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bitter schmecken und neutral reagiren. Sm.-P. 172° . Leicht verseifbar zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Kaltes Kaliumpermanganat führt in Harnstoff über. Quecksilberoxyd 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 (*Bernthsen* 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.).

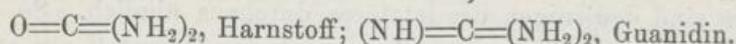
Auch normale Alkylthioharnstoffe sind bekannt, z. B. Methylthioharnstoff (weisse Prismen). Manche derselben zerfallen mit Salzsäure oder Phosphorsäure in Amin und Senföl (S. 273).

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

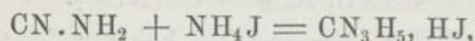


E. Amidine der Kohlensäure.

Guanidin, CH_5N_3 , $= \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$ (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°: $\text{CS} \cdot (\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_3$, $\text{CNSH} = \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)_2$, $\text{CNSH} + \text{H}_2\text{S}$, 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 Äquivalent Säure zu Salzen verbindet. Besonders schön krystallisiert das **Guanidincarboxat**, $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2$, 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**, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH} \cdot \text{NO}_2)$, welches durch Reduction **Amidoguanidin**, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)$, liefert. Letzteres zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in *Hydrazin*, N_2H_4 , Ammoniak und Kohlensäure und giebt mit salpetriger Säure **Diazoguanidin**, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH})$, welches durch Alkali in Wasser, Cyanamid und *Stickwasserstoffsäure*, N_3H , siehe S. 221, gespalten wird. Aus Amidoguanidin sind ferner das orangegelbe **Azodicarbonamid**, $\text{NH}_2\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CONH}_2$, sowie das farblose **Hydrazodicarbonamid**, $\text{NH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CONH}_2$, zugänglich (Thiele, A. 270, 1; 271, 27; 273, 133).

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 Schlangenexcrementen, 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
Hypo

erwäh
stoff,

S

mit S

Alloxa

Methy

zusam

Dialur

durch

säure

austrit

V

und d

ziehen

komm

(aus M

durch

essiges

Methy

und F

Xanth

I

Ureid

Synth

Harn

compl

NH

CO

NH

H

—

Dimet

säure

C(OH)

C(OH)

oder

Anwe

dass e

dass a

deren

Be

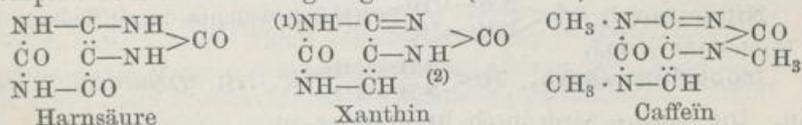
NH gegen O), Theobromin und Caffein aus Xanthin durch Methylierung; Hypoxanthin aus Carnin durch Salpetersäure.

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 Phosphoroxychlorid in Anwendung gekommen ist, z. B. Parabansäure (aus Oxalsäure) und Barbitursäure (aus Malonsäure). Die Harnsäure ist synthetisch zugänglich geworden durch Erhitzen von Glycocol 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 anticipirten *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 unbekanntten 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 parabansauren 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 Acetessigester 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.).

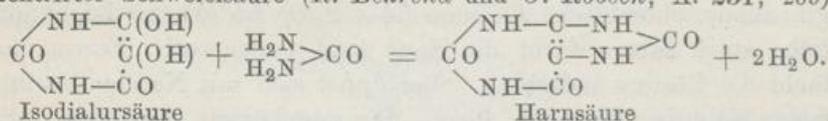
Barbitursäure, *Malonylharnstoff*. Synthese s. S. 289. Grosse, farblose Prismen (+ 2 H₂O). Zweibasische Säure. Die ersetzbaren Wasserstoffatome sind jene der *Methylengruppe* CH₂, nicht der Imidgruppe, da der aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellbare Dimethylmalonylharnstoff beim Kochen mit Alkalien nicht Malonsäure, sondern Dimethylmalonsäure, (CH₃)₂=C(CO₂H)₂, liefert.

Das **Allantoin** ist ein Diureid der Glyoxylsäure, von der Constitution $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}-\text{NH} \\ | \\ \text{NH}-\text{CO} \quad \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$. 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.

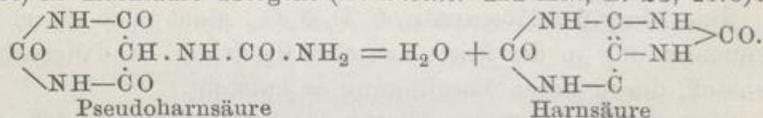
Synthesen: 1) Durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff (Horbaczewski, B. 15, 2678).

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 (mittels Oxalsäure) in Harnsäure übergeht (E. Fischer und Ach, B. 28, 2473):

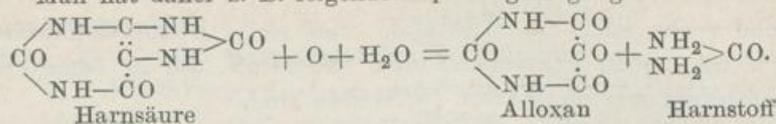


Darstellung aus Guano oder aus Schlangensexcrementen. Die Harnsäure ist ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Aether unlösliches weisses Pulver; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Murexidreaction s. o. Ist eine schwache 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 C—C—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. Zweiwerthige 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