

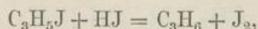
C₃ Gruppe. Propylverbindungen.

Alle Verbindungen, welche drei an einander haftende Kohlenstoffe enthalten, leiten sich von dem Kohlenwasserstoffe CH₃-CH₂-CH₃ her, dem Propylwasserstoff oder Propan her. Die Mannigfaltigkeit der Derivate und die Zahl der Isomeren ist natürlich in dieser Reihe schon bedeutend grösser, als in der Aethanreihe, doch werden nur die wichtigsten unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen können, da die meisten hier nicht angeführten Verbindungen leicht aus den Derivaten des Aethans und des Methans abgeleitet werden können.

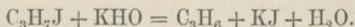
Sobald im Propan ein Wasserstoffatom durch ein anderes einwerthiges Atom oder eine Atomgruppe ersetzt wird, können schon zwei isomere Verbindungen entstehen. Es ist nämlich nicht gleichgültig, ob das eintretende Atom den Wasserstoff eines der beiden CH₃ oder des CH₂ ersetzt.

Man nennt die Verbindungen, bei welchen der Austausch in der CH₃ Gruppe stattgefunden hat, Propylverbindungen, z. B. CH₃.CH₂.CH₂Cl Propylchlorid, diejenigen dagegen, bei welchen das CH₂ verändert worden ist, Isopropylverbindungen, z. B. CH₃.CHCl.CH₃ Isopropylchlorid.

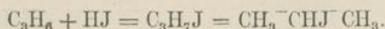
Der Propylwasserstoff oder das Propan ist wenig gekannt. Zunächst leitet sich davon ab Propylen CH₃-CH=CH₂, welches durch Erhitzen von Allyljodid C₃H₅J mit Jodwasserstoffsäure:



ferner von Isopropyljodid mit Kalilauge entsteht:

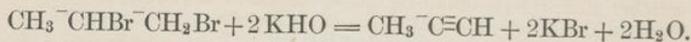


Das Propylen ist ein Gas, welches sich mit Jodwasserstoffsäure zu Isopropyljodid vereinigt:



Ferner ist ein dem Acetylen entsprechender Kohlenwasserstoff der C₃ Gruppe bekannt, das

Allylen CH₃-C≡CH oder C₃H₄, welches beim Kochen von Propylenbromid CH₃-CHBr-CH₂Br mit alkoholischer Kalilauge sich bildet:



Es ist ein farbloses Gas, welches wie das Acetylen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder von Silbernitrat explodirende Niederschläge erzeugt. Es vereinigt sich mit Brom zu den zwei Verbindungen Allylendibromid CH₃-CBr=CHBr u. Allylentetrabromid: CH₃-CBr₂-CHBr₂.

Propylchlorid CH₃-CH₂-CH₂Cl oder C₃H₇Cl. Farblose, bei 46° siedende Flüssigkeit. Aus dem normalen Propylalkohol durch gasförmige Salzsäure erhalten.

Isopropylchlorid CH₃-CHCl-CH₃ oder C₃H₇Cl. Aus dem Isopropylalkohol erhalten. Siedet bei 37°. Beide sind dem Isopropylchlorid, dem Aethylchlorid ähnliche Flüssigkeiten.

Propylbromid, CH₃-CH₂-CH₂Br oder C₃H₇Br. Siedep. 71°.

Isopropylbromid, CH₃-CHBr-CH₃ oder C₃H₇Br. Siedep. 61°.

Beide, aus den entsprechenden Alkoholen durch gasförmige Bromwasserstoffsäure zu erhalten, gleichen vollkommen dem Aethylbromid.

Propyljodid, CH₃-CH₂-CH₂J oder C₃H₇J. Sdp. 102°.

Isopropyljodid, CH₃-CHJ-CH₃ oder C₃H₇J. Sdp. 89°.

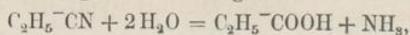
Beide, aus den entsprechenden Alkoholen durch gasförmige Jodwasserstoffsäure erhalten, sind dem Jodäthyl ähnliche, farblose und angenehm riechende Flüssigkeiten.

Propylenchlorid, CH₃-CHCl-CH₂Cl oder C₃H₆Cl₂, entsteht, wenn Propylen und Chlor zusammentreffen. Es siedet bei 97°.

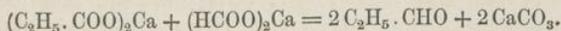
Der Theorie nach sind vier Dichlorsubstitute des Propylwasserstoffs möglich: 1) CH₃-CHCl-CH₂Cl (Sdp. 97°); 2) CH₂Cl-CH₂-CH₂Cl (Siedep. 117°); 3) CH₃-CH₂-CHCl₂ (Siedep. 85°); 4) CH₃-CCl₂-CH₃ (Sdp. 70°); alle vier C₃H₆Cl₂ zusammengesetzt.

Propylalkohol, CH₃-CH₂-CH₂(OH) oder C₃H₈O. Er kommt in geringer Menge unter den Gährungsproducten des Zuckers, also im Rohspiritus, vor.

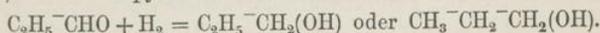
Er ist ferner synthetisch auf folgendem Wege aus dem Cyanäthyl dargestellt worden. Das Cyanäthyl wurde durch Kochen mit Kalilauge in Propionsäure übergeführt:



die Propionsäure in ihr Kalksalz verwandelt und der bei 100° gut getrocknete propionsaure Kalk mit trockenem Ameisensäurem Kalk der Destillation unterworfen:



Man erhielt so den Aldehyd der C₃ Gruppe, den Propionaldehyd, welcher durch Natriumamalgam, d. h. durch nascirenden Wasserstoff, in den Propylalkohol verwandelt wurde:

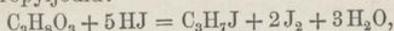


Der Propylalkohol ist eine angenehm alkoholisch riechende, mit Wasser mischbare, bei 98° siedende Flüssigkeit.

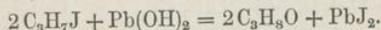
In allen seinen Reactionen verhält sich der Propylalkohol, ebenso wie der gleich zu erwähnende Isopropylalkohol, analog dem Aethyl- und Methylalkohol. Die Halogensubstitute, die Aether und zusammengesetzten Aether beider Alkohole werden auf dieselbe Weise dargestellt wie die entsprechenden Derivate der C₂-Gruppe aus dem Aethylalkohol.

Isopropylalkohol, CH₃---CH(OH)---CH₃ oder C₃H₈O. Er entsteht gleichfalls in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers und findet sich daher im Rohspiritus. Er wird gewöhnlich künstlich dargestellt:

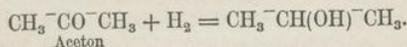
1) Man erhitzt Glycerin, C₃H₈O₃, mit Jodwasserstoffsäure und erhält so Isopropyljodid:



welches mit Bleihydrat und Wasser gekocht Isopropylalkohol liefert:



2) durch Reduction des Acetons C₃H₆O mittelst Natriumamalgam:



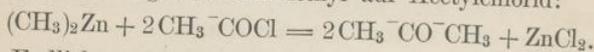
Er ist eine dem normalen Propylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit, siedet jedoch schon bei 83°.

Durch Oxydation des normalen Propylalkohols erhält man den Propionaldehyd, CH₃---CH₂---CHO, und die Propionsäure, CH₃---CH₂---COOH; durch Oxydation des Isopropylalkohols dagegen erhält man zunächst Aceton, CH₃---CO---CH₃, bei weiterer Oxydation wird das Molecül gespalten, und man erhält Ameisensäure und Essigsäure, oder vielmehr bei der leichten Oxydirbarkeit der Ameisensäure:

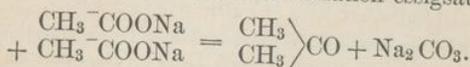
Kohlensäure und Essigsäure. Es ist also die Oxydirung des Alkohols, welche den sicheren Aufschluss giebt, ob das OH an einem ursprünglichen CH₃ oder einem CH₂ sich befindet.

Das erste Oxydationsproduct des Propylalkohols ist der Propionaldehyd, CH₃-CH₂-CHO oder C₃H₆O. Ausser durch Oxydation des Propylalkohols kann er durch Destillation eines Salzes der Propionsäure mit einem Salz der Ameisensäure erhalten werden. Er ist eine farblose, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit von erstickendem, aldehydartigem Geruch, siedet bei 49°, reducirt Silberlösung und oxydirt sich schon an der Luft zu Propionsäure.

Das erste Oxydationsproduct des Isopropylalkohols ist das **Aceton**, Dimethylketon, CH₃-CO-CH₃ oder C₃H₆O. Das Aceton entsteht bei der trockenen Destillation mancher organischen Stoffe, des Zuckers, der Weinsäure etc. und bildet einen Bestandtheil der Destillationsproducte des Holzes, ist daher im rohen Holzgeist enthalten. Es entsteht ferner durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid:

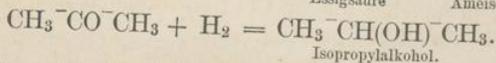
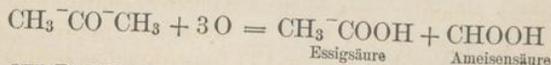


Endlich entsteht es, und das ist die vorzüglichste Darstellungsmethode, durch trockene Destillation essigsaurer Salze:



Es ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende, bei 56° siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit.

Durch Oxydation geht das Aceton, wie schon erwähnt, in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) über, durch Reduction (mit Natriumamalgam in wässriger Lösung) in Isopropylalkohol:



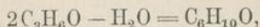
Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen.

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

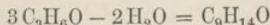
- C_3H_6O Aceton,
 C_3H_5ClO Monochloraceton, farblose, zu Thränen reizende, bei 119° siedende Flüssigkeit.
 $C_3H_4Cl_2O$ Dichloraceton, bei 120° siedend. Ihre Constitution ist $CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Die ihr isomere Verbindung, symmetrisches Dichloraceton, $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 43° und siedet bei 172–174°.
 $C_3H_3Cl_3O$ Trichloraceton, $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$, siedet bei 170–172°.
 $C_3H_2Cl_4O$ Tetrachloraceton,
 C_3HCl_5O Pentachloraceton, siedet bei 190°.
 C_3Cl_6O Perchloraceton, siedet bei 200°.

Es sind farblose Flüssigkeiten von heftigem Geruch. Die höher gechlorten Acetone, Trichloraceton etc., vereinigen sich mit Wasser zu krystallisirenden Hydraten.

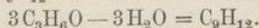
Durch gasförmige Salzsäure oder concentrirte Schwefelsäure wird das Aceton condensirt, d. h. es vereinigen sich mehrere Molecüle unter Abspaltung von Wasser zu einem Molecüle. Hervorzuheben sind: Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$ (farblose, bei 130° siedende Flüssigkeit):



Phoron, $C_9H_{14}O$ (bei 28° schmelzende und bei 196° siedende Krystalle):



und Mesitylen, C_9H_{12} :



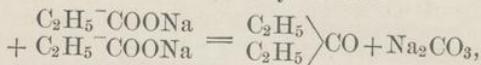
Dem Mesitylen werden wir bei den sog. aromatischen Körpern noch begegnen.

In gleicher Weise findet durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Aceton mit einem Aldehyd unter Wasserabspaltung Condensation statt, z. B. $CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = CH_3 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$.

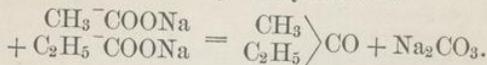
Wie die Bezeichnung des Acetons als Dimethylketon vorhersehen lässt, können ähnliche Körper, „Ketone“, auch erhalten werden, in denen statt der Methyle zwei andere und selbst unter einander verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten sind. Das Aceton kann ja betrachtet werden als eine Verbindung, in welcher die am CO freiwirkenden beiden Affinitäten durch zwei CH_3 gesättigt sind.

Auch ist unter den Darstellungsmethoden des Acetons schon eine angegeben, welche sich leicht variiren lässt, um solche „gemischte Ketone“ zu erhalten. Zinkmethyl und Chloracetyl geben Aceton, Zinkäthyl und Chloracetyl geben natürlich Methyläthylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Zinkäthyl

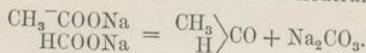
und Chlorpropionyl, $C_2H_5^-COCl$ geben Diäthylketon, $C_2H_5^-CO^-C_2H_5$ u. s. f. Aber noch auf anderem Wege ist die Möglichkeit gegeben, solche gemischte Ketone zu erhalten, wie überhaupt Ketone höherer Ordnung. So wie man durch Destillation eines essigsuren Salzes Aceton erhält, erhält man durch Destillation eines Salzes einer höher constituirten Säure ein Keton höherer Ordnung, z. B. durch Destillation eines propionsauren Salzes Diäthylketon:



ferner durch Destillation eines Gemenges von essigsurem und propionsaurem Salze Methyläthylketon:

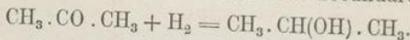


Nimmt man nun statt des essigsuren Salzes ein Ameisensaures Salz, so erhält man den Aldehyd der betreffenden Säure, da alsdann von den zwei freien Affinitäten des CO die eine durch einen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch H neutralisirt wird:

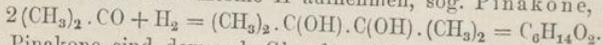


Die Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \rangle CO$ ist aber, wie man leicht sieht, nichts anderes als CH_3^-COH , d. h. C_2H_4O , Aldehyd. Auf dieser Methode beruht die Darstellung mancher Aldehyde höherer Ordnung. Es sind demnach die Ketone Aldehyde, in welchen das H des COH durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht ist.

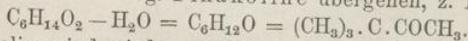
Die Ketone werden ebenso wie die Aldehyde durch Natriumamalgam reducirt und liefern hierbei stets secundäre Alkohole:



Als Zwischenproducte bei der Reduction entstehen, indem je zwei Mol. des Ketons zwei Atome H aufnehmen, sog. Pinakone, z. B.



Die Pinakone sind demnach Glycole. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei der Behandlung mit Säuren leicht 1 Mol. H_2O abspalten und in die sog. Pinakoline übergehen, z. B.



Die Pinakoline sind wiederum Ketone; das aus dem Aceton zu erhaltende Pinakolin Tertiärbutyl-Methylketon.

Die Ketone vereinigen sich wie die Aldehyde mit Blausäure zu Cyanverbindungen: $(CH_3)_2 \cdot CO + HCN = (CH_3)_2 \cdot C \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$, ferner mit sauren

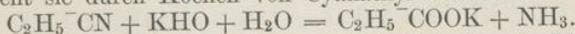
schwefligsauren Alkalien zu meist schwer löslichen krystallinischen Verbindungen, z. B. $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} + \text{NaHSO}_3 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$.

Endlich setzen sich die Ketone ebenso wie die Aldehyde in der Weise um, dass statt des O die Oximidogruppe $\text{N}(\text{OH})$ eintritt, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindungen, Acetoxime genannt (die vom Aceton selbst sich herleitende heisst Dimethylacetoxim), zeichnen sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und sind unzersetzt destillirbar.

Dagegen unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihre geringe Oxydationsfähigkeit, nur durch starke Oxydationsmittel werden sie angegriffen. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung geben sie keinen Silberspiegel.

Bei der Oxydation zerfallen die Ketone in zwei Säuren niederer Kohlenstoffreihen, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 3\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{CHOH}$. Hierbei bleibt die CO-Gruppe regelmässig in Verbindung mit dem niedrigeren Kohlenwasserstoffrest, z. B. $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$.

Propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ oder $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. Sie ist das zweite Oxydationsproduct des normalen Propylalkohols und kann durch Oxydation desselben erhalten werden. Ferner entsteht sie durch Kochen von Cyanäthyl mit Kali:



Auch als in der Natur vorkommend (im Schweiss, im Magensaft, in den Blüthen der Schafgarbe) ist sie nachgewiesen worden. Sie ist eine bei 140° destillirende Flüssigkeit, von scharfem, der Essigsäure ähnlichem Geruch. Sie ist mit Wasser mischbar, lässt sich aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser daraus abscheiden und schwimmt als ein Oel darauf. Daher ist ihr Name (erste fette Säure) abgeleitet und auf die anderen Verbindungen dieser Reihe übertragen worden.

Man hat chlorirte, bromirte etc. Substitutionsproducte daraus dargestellt, ferner das Anhydrid $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{O}$, das Chlorpropionyl, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$, viele Salze, die Aether etc., deren Eigenschaften sich leicht aus denen der entsprechenden Acetylverbindungen ergeben.

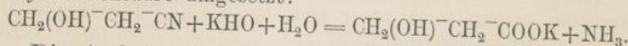
Propylglycol. Es giebt zwei isomere Glycole des Propyls, 1) $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, 2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$.

Das erste Glycol ist das normale Propylglycol, das andere das Isopropylglycol. Das erste siedet bei 216° , das zweite bei 186° . Beide sind ölartige Flüssigkeiten, und von beiden sind die Chlorhydrine, die Acetate etc. dargestellt worden.

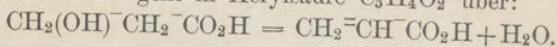
Durch Oxydation entsteht aus dem normalen Propylglycol die normale

Propylglycolsäure, Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ oder $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Dieselbe ist ein Syrup, welcher der gleich zu beschreibenden gewöhnlichen Milchsäure sehr ähnlich ist; jedoch sind ihre Salze von denen der Milchsäure verschieden. Sie lässt sich synthetisch darstellen.

Aethylenglycol, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, wird durch Salzsäure in Aethylenglycolchlorhydrat (Glycolchlorhydrin), $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$, übergeführt, dieses durch Cyankalium in das Cyanid, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$, verwandelt, und endlich das Cyanid durch Kochen mit Kali in die Aethylenmilchsäure umgesetzt:



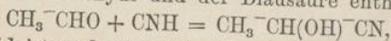
Die Aethylenmilchsäure ist als Glycolsäure sowohl Alkohol wie Säure. Durch Oxydation geht der alkoholische Theil $\text{CH}_2(\text{OH})$ in Carboxyl $\text{CO}(\text{OH})$ über, und man erhält $\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}(\text{OH})$ Malonsäure. Beim Erhitzen spaltet sie H_2O ab und geht in Acrylsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ über:



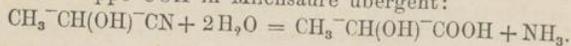
Durch Oxydation des Isopropylglycols erhält man die

Isopropylglycolsäure oder gewöhnliche **Milchsäure**, *acidum lacticum*, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Die Milchsäure kommt in der sauren Milch und in manchen Pflanzenextracten vor, entsteht aus dem Zucker bei einer eigenthümlichen Gährung desselben, der sogenannten Milchsäuregährung, und ist daher in vielen sauren gegohrenen Flüssigkeiten enthalten (Sauerkraut etc.). Auch auf synthetischem Wege kann sie dargestellt werden.

Erwärmt man nämlich Aldehyd und Blausäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich zuerst ein Product, welches die Elemente des Aldehyds und der Blausäure enthält:



also ein Cyanid ist und als solches durch Austausch des Stickstoffs gegen die Gruppe OOH in Milchsäure übergeht:



Wie also die Aethylenmilchsäure aus dem Aethylenglycol sich bildet, so bildet die gewöhnliche Milchsäure sich aus

dem Aldehyd (d. h. aus dem hypothetischen Aethylidenglycol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$.

Man stellt sie dar, indem man Milchzucker mit faulem Käse, Kreide und Wasser einige Tage bei 30–35° stehen lässt. Es entsteht milchsaurer Kalk, den man mit Schwefelsäure zerlegt.

Sie bildet einen Syrup von saurem Geschmack, ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung zunächst in Milchsäureanhydrid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ($2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), und bei 260° in Lactid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{O}^- \text{CO}$



Das Lactid bildet rhombische Tafeln, die bei 124.5° schmelzen, wenig in Wasser sich lösen und bei längerer Berührung damit in Milchsäure sich zurückverwandeln.

Von den Salzen der Milchsäure sind zu erwähnen:

Milchsaures Magnesium, *Magnesia lactica*, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mg} + 3\text{H}_2\text{O}$, durch Neutralisation von Milchsäure mit Magnesiumcarbonat darstellbar, bildet kleine, bitter schmeckende, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle.

Milchsaures Zink, *Zincum lacticum*, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, ebenfalls durch Neutralisation von Milchsäure mit Zinkcarbonat zu erhalten, bildet nadelförmige, in kaltem Wasser schwer (in 58 Thln.) lösliche Krystalle.

Milchsaures Eisen, *Ferrum lacticum*, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet ein gelbgrünes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver.

Beide isomere Milchsäuren sind, wie bereits bei der Aethylenmilchsäure angedeutet worden ist, als Homologe der Aethylglycolsäure zum Theil Alkohol, zum Theil Säure und zeigen deshalb dieselben Eigenthümlichkeiten, wie die Aethylglycolsäure. Sie bilden also Aethersäuren (Aethylmilchsäure), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, und zusammengesetzte Aether (Milchsäureäther), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$, ferner Aminsäuren (Lactaminsäure oder Alanin, wenn das NH_2 das alkoholische Hydroxyl ersetzt), und Amide (Lactamid, wenn NH_2 das Hydroxyl des COOH ersetzt).

In den beiden Milchsäuren tritt die Verschiedenheit ausser in den Oxydationsproducten (die Aethylenmilchsäure oxydirt sich zu Malonsäure: $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, die gewöhnliche Milchsäure zunächst zu Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, welche aber sofort zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt wird), noch am Hervorstechendsten in den Zinksalzen hervor. Das äthylenmilchsäure Zink krystallisirt mit 4 H_2O und ist in Wasser leicht löslich, das milchsäure Zink dagegen ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

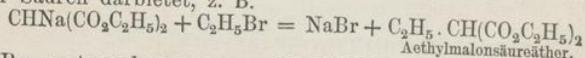
In dem Muskelsafte kommt eine Milchsäure vor, die sogenannte

Fleischmilchsäure, welche sich von der gewöhnlichen Milchsäure durch ihr Vermögen, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts zu drehen und durch ihr Zinksalz, welches mit 2H₂O krystallisirt und leicht in Wasser löslich ist, unterscheidet. Sie ist eine eigenthümliche Modification der Gährungsmilchsäure.

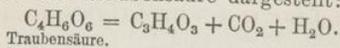
Malonsäure, COOH·CH₂·COOH oder C₃H₄O₄. Sie ist das Oxydationsproduct der Aethylenmilchsäure, wird aber aus der Cyanessigsäure CH₂(CN)·CO₂H dargestellt.

Man führt Monochloressigsäure durch Cyankalium in Cyanessigsäure und diese durch Kochen mit Kali in Malonsäure über. Sie ist ein krystallisirender, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper, der bei 132° schmilzt und in höherer Temperatur sich zu Kohlensäure und Essigsäure zersetzt. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale.

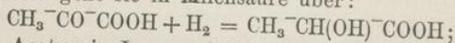
Ihr Aethyläther CH₂(CO₂C₂H₅)₂ vermag ebenso wie der Acetessigäther 1 Atom Natrium aufzulösen und eine Verbindung zu liefern, die mit den Chloriden, Bromiden etc. leicht sich umsetzt und einen bequemen Weg zur Synthese complicirter zweibasischer Säuren darbietet, z. B.



Brenztraubensäure, CH₃·CO·COOH oder C₃H₄O₃, wird durch Destillation der Traubensäure dargestellt:



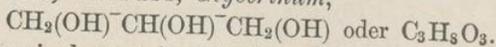
Sie entsteht auch durch Zersetzung des Acetylcyanids CH₃·CO·CN mit Salzsäure und ist eine farblose, stechend riechende, bei 165° unter theilweiser Zersetzung siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit. Sie ist einbasisch. Durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Milchsäure über:



ebenso wie Aceton in Isopropylalkohol.

Wir haben bis jetzt nur diejenigen Oxydationsproducte des Propans betrachtet, in welchen der Wasserstoff eines oder zweier Kohlenstoffatome oxydirt war. Findet diese Oxydation in allen drei Kohlenstoffatomen statt, so erhalten wir zuerst das Glycerin.

Glycerin, Oelsüss, *Glycerinum*,



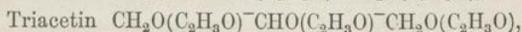
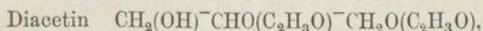
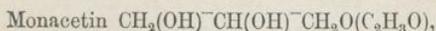
Das Glycerin kommt in fast allen vegetabilischen und anima-

lischen Fetten und Oelen vor. Die Fette und Oele sind nämlich die zusammengesetzten Aether des Glycerins mit einbasischen Säuren von hohem Kohlenstoffgehalt (Oelsäure, Stearinsäure etc.), in welchen alle drei Hydroxyl-Wasserstoffe des Glycerins durch diese Säurereste vertreten sind. Es bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers (ca. 3 Proc. des vergohrenen Zuckers).

Man stellt es fabrikmässig dar, indem man Fette mit überhitztem Wasserdampf zersetzt.

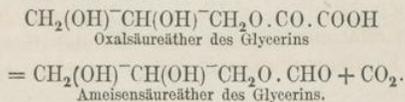
Es ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von 1.28 spec. Gew., besitzt einen süssen Geschmack und ist mit Wasser und Alkohol mischbar. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Es destillirt, wenn es ganz rein ist, ohne Zersetzung bei 290°, wenn es dagegen nicht vollständig rein ist, zersetzt es sich bei ca. 275° in Arolein (s. später) und Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es leicht destillirbar.

Das Glycerin vermag mit Säuren drei Reihen von Aethern zu bilden, weil es drei alkoholische Hydroxyle besitzt. Wir erwähnen nur die Essigäther des Glycerins, Acetine genannt:

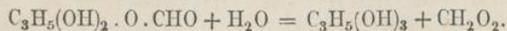


ferner die stearinsäuren und ölsäuren Aether, Stearine und Oleine, welche wir bei den Fetten zu erwähnen Gelegenheit haben werden. Wie mit den Säureresten zusammengesetzte Aether, so kann das Glycerin mit den Alkoholresten wirkliche Aether bilden, Monäthylglycerin, Diäthylglycerin, Triäthylglycerin u. s. f.

Ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure liefert bekanntlich bei 110° Ameisensäure. Diese Reaction beruht darauf, dass sich zuerst der primäre Oxalsäureäther des Glycerins bildet, welcher durch Erhitzen auf 110° unter Kohlensäureentwicklung in den Ameisensäureäther umgewandelt wird:

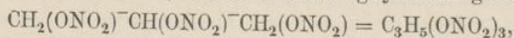


Der so entstandene Ameisensäureäther zerfällt seinerseits beim Kochen mit Wasser in Glycerin und Ameisensäure:



Tropft man Glycerin in ein abgekühltes Gemisch von concen-

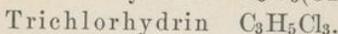
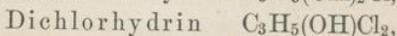
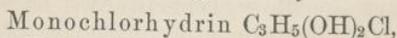
trirter Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht der Glycerinsalpetersäureäther, fälschlich Nitroglycerin genannt:



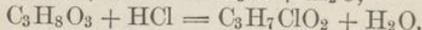
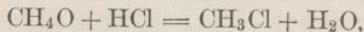
ein blassgelbes, leicht heftig explodirendes Oel, welches als Sprengmittel benutzt wird. Mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Infusorienerde (Kieselguhr) vermischt, führt es den Namen Dynamit.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt bildet das Glycerin die Glycerinschwefelsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{HSO}_4$, mit Phosphorsäureanhydrid die Glycerinphosphorsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$, welche auch durch Zersetzung des im Gehirn und Eidotter vorkommenden Lecithins (s. Eiweisskörper) entsteht.

Mit Salzsäure behandelt liefert das Glycerin je nach der Dauer der Einwirkung die sog. Chlorhydrine:



Man sieht leicht, dass dies dieselbe Reaction ist, welche Alkohole in Chloride verwandelt:



nur dass beim Glycerin die Reaction in drei Phasen verläuft, und man die drei Producte der Einwirkung isoliren kann.

Das Monochlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$, entsteht durch Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem Glycerin. Es ist eine ölige, bei 220° siedende Flüssigkeit.

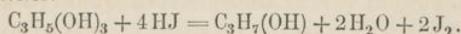
Das Dichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$, entsteht in zwei Isomeren: $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ bei längerem Erhitzen mit Salzsäure. Die erstere Modification siedet bei $172-173^\circ$, die zweite bei $182-183^\circ$. Beide sind in Wasser schwer lösliche, angenehm riechende Flüssigkeiten. Durch Einwirkung von Kalilauge spalten sie HCl ab und liefern Epichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$.

Das Trichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin und ist eine dem Chloroform ähnlich riechende, bei 158° siedende Flüssigkeit.

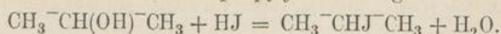
Den Chlorhydrinen entsprechen Bromhydrine, Chlorbromhydrine etc.

Digerirt man Glycerin mit Jodwasserstoffsäure, so wirkt diese rückwärts substituierend, d. h. reducirend, man erhält auf diese Weise Isopropyljodid, $\text{CH}_3\text{CHJCH}_3$.

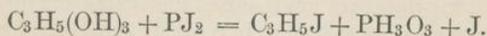
Die Jodwasserstoffsäure verwandelt zuerst das Glycerin in Isopropylalkohol:



Der Isopropylalkohol wird aber sofort durch weitere Wirkung der Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid übergeführt:



Vermischt man Glycerin mit zweifach Jodphosphor PJ_2 , so entsteht unter starker Wärmeentwicklung Allyljodid $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, Propylen C_3H_6 und Jod.



Wie vom Aethylenglycol Polyglycole bekannt sind, so kennt man auch sog. Polyglycerine, welche nichts anderes als Aether des Glycerins sind.

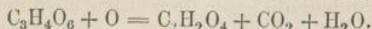
Bei vorsichtiger Oxydation geht das Glycerin in Glycerinsäure über.

Die Glycerinsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{---CH}(\text{OH})\text{---COOH}$ oder $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$, ist eine einbasische Säure, welche mit Metallen krystallisirbare Salze liefert. Die freie Säure krystallisirt nicht.

Als nächstes Oxydationsproduct des Glycerins könnte man die Tartronsäure betrachten, obwohl sie nicht aus dem Glycerin dargestellt worden ist.

Tartronsäure, $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ oder $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$, ist aus der Nitroweinsäure (siehe später) erhalten worden und krystallisirt in grossen farblosen Prismen, welche bei 150° schmelzen, indem sie sich in Kohlensäure, Wasser und Glycolid $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ zersetzen. Endlich ist als letztes Oxydationsproduct des Glycerins zu betrachten

die Mesoxalsäure, $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(\text{OH})_2.\text{CO}_2\text{H}$ oder $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$, welche aus der Dibrommalonsäure, $\text{CO}_2\text{H}.\text{CBr}_2.\text{CO}_2\text{H}$, mittelst Silberoxyd erhalten worden ist. Sie krystallisirt in farblosen, leicht zerfliesslichen und krystallwasserhaltigen Säulen, ist zweibasisch, aber sehr unbeständig. Sie wird leicht zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt:



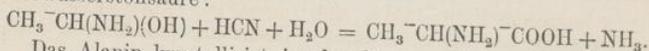
Von anderen Derivaten des Propans wollen wir nur noch wenige kurz erwähnen, da ihre Bildung und ihre vorzüglichsten Eigenschaften aus den entsprechenden Aethylverbindungen hervorgehen.

Propylamin $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2(\text{NH}_2)$ Siedep. 50° .

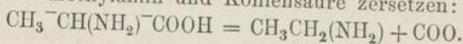
Isopropylamin, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{NH}_2)\text{---CH}_3$ Siedep. 32° .

Beide sind alkalische Flüssigkeiten mit ammoniakalischem Geruch und bilden mit Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Amidopropionsäure, Alanin, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$. Erhalten durch Kochen von Aldehydammoniak und Blausäure mit Chlorwasserstoffsäure:



Das Alanin krystallisirt in rhombischen Säulen, die beim Erhitzen sich in Aethylamin und Kohlensäure zersetzen:



Dem Propylalkohol und seinen Derivaten entspricht eine Verbindungsreihe, welche Allylreihe genannt worden ist, weil das zuerst entdeckte dieser Gruppe zugehörnde Glied, das Sulfid, in verschiedenen Alliumarten (*Allium sativum* etc.) aufgefunden worden ist. Alle Verbindungen dieser Reihe unterscheiden sich von den entsprechenden Propylverbindungen durch den Mindergehalt von 2 H, z. B.:

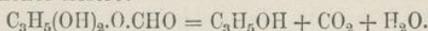
C ₃ H ₇ .OH	Propylalkohol	—	C ₃ H ₅ .OH	Allylalkohol,
C ₃ H ₇ J	Propyljodid	—	C ₃ H ₅ J	Allyljodid,
C ₃ H ₆ O	Propionaldehyd	—	C ₃ H ₄ O	Acrolein,
C ₃ H ₆ O ₂	Propionsäure	—	C ₃ H ₄ O ₂	Acrylsäure etc.

In allen diesen Verbindungen befindet sich ein durch doppelte Bindung an einander gekettetes Kohlenstoffpaar, so dass die Constitution derselben $\text{CH}_2\text{=CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ etc. ist. Da aber doppelte Bindung stets leicht zur einfachen gelöst werden kann, so ist es selbstverständlich, dass man die Allylverbindungen leicht in die Propylverbindungen überführen kann. So vereinigen sie sich leicht mit 2 Atomen Chlor oder Brom, z. B. $\text{CH}_2\text{=CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ liefert auf Zusatz von Brom sofort $\text{CH}_2\text{Br}\text{-CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (Dibrompropylalkohol), gehen auch durch nascirenden Wasserstoff zum Theil direct in die entsprechende Propylverbindung über. Sie sind demnach ungesättigte Verbindungen.

Allylalkohol, $\text{CH}_2\text{=CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ oder C₃H₆O. Der Allylalkohol ist sowohl dem Propionaldehyd, als auch dem Aceton, als auch den beiden Propylenoxyden isomer. Er kommt unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes vor, findet sich daher im rohen Holzgeist, und kann ausser aus

dem Allyljodid auch durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 200° dargestellt werden.

In letzterem Falle bildet sich zuerst der Ameisensäureäther des Glycerins, der bei 200° unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung Allylkohol liefert:

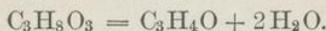


Der Allylkohol ist eine farblose, eigenthümlich und stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet, mischbar mit Wasser und brennbar ist. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumallylat auf, C_3H_5ONa , welches mit Jodallyl den Allyläther, $C_3H_5O.C_3H_5$ liefert.

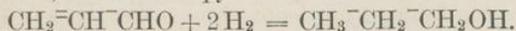
Der Allyläther ist eine bei 82° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

Mit oxydirenden Mitteln behandelt, wird der Allylkohol in den ihm entsprechenden Aldehyd (Acrolein) und die ihm entsprechende Säure (Acrylsäure) übergeführt. Jedoch ist die Oxydation des Allylkohols keine Methode, um das Acrolein oder die Acrylsäure darzustellen, weil der grösste Theil des Allylkohols dabei vollständig zerstört und in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) verwandelt wird.

Acrolein, Acrol, $CH_2=CHCHO$ oder C_3H_4O . Das Acrolein wird durch Erhitzen von Glycerin, das man zur Erleichterung der Reaction mit glasiger Phosphorsäure oder primärem Kaliumsulfat versetzt, dargestellt. Das Glycerin spaltet dabei zwei Molecüle Wasser ab:



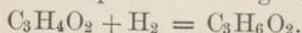
Es ist eine höchst stechend riechende, die Schleimhäute stark angreifende, bei 52° siedende Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser und leichter als dieses, so dass es als Oelschicht auf demselben schwimmt. In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, verwandelt es sich allmählich in einen mit ihm polymeren Körper, Disacryl, eine weisse, flockige Substanz, deren Moleculargrösse nicht bekannt ist. Es vereinigt sich direct mit Salzsäure zu sog. salzsaurem Acrolein, $C_3H_4O.HCl$ oder $CH_3-CHCl-CHO$. Mit Natriumamalgam liefert es keinen Allylkohol, sondern Propylalkohol:



Als Aldehyd zeigt das Acrolein alle für Aldehyde charakte-

ristischen Eigenschaften, namentlich aber die, dass es leicht Sauerstoff aufnimmt und sich in seine Säure verwandelt. Kocht man es mit Silberoxyd, so entsteht ein Silberspiegel und zugleich das Silbersalz der

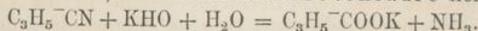
Acrylsäure, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ oder $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$. Die Acrylsäure wird aus ihrer Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und stellt dann eine stechend sauer riechende, bei etwa 140° siedende Flüssigkeit dar. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze meist schwierig krystallisieren. Durch Oxydation zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure oder Kohlensäure, durch Reduction mittelst Natriumamalgam wird sie in Propionsäure übergeführt:



Sie vereinigt sich leicht mit Brom zu Dibrompropionsäure und mit Jodwasserstoffsäure zu Monojodpropionsäure.

Allylchlorid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, durch Einwirkung von Salzsäure auf den Allylalkohol zu erhalten, siedet bei 46° . Das mittelst Bromwasserstoff aus dem Alkohol darzustellende Allylbromid $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ siedet bei 71° . Das Allyljodid $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, welches man auch aus dem Glycerin mittelst Jodphosphor gewinnen kann, siedet bei 101° . Durch Einwirkung von Cyankalium auf eine dieser drei Verbindungen entsteht

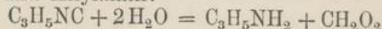
Allylcyanid, $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CN}$, welches im käuflichen Senföl vorkommt, eine farblose bei 118° siedende Flüssigkeit ist und mit Kalilauge behandelt, Ammoniak und Crotonsäure liefert:



Es heisst deshalb auch Crotonitril.

Digerirt man Jodallyl mit Cyansilber, so erhält man

Isocyanallyl, $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NC}$, welches eine widrig riechende, bei 106° siedende Flüssigkeit ist und mit Säuren sich zersetzt in Ameisensäure und Allylamin:



Allylsenföl oder **Senföl** par excellence $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NCS}$. Das Senföl bildet sich, sobald die schwarzen Senfsamen mit Wasser befeuchtet werden; fertig gebildet kommt es in der Natur nicht vor, sondern entsteht erst durch einen eigenthümlichen Gährungsprozess.

Man befreit die schwarzen Senfsamen durch Pressen vom fetten Oel, benetzt sie mit Wasser, lässt sie einige Tage feucht

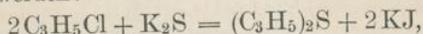
stehen und destillirt sie alsdann mit Wasser. Man kann das Senföl auch aus Jodallyl und Sulfoeyankalium darstellen.

Das Senföl ist eine farblose, bei 148° siedende Flüssigkeit von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, unlöslich in Wasser. Auf der Haut zieht es Blasen.

Durch Ammoniak wird es in den Allylsulfoharnstoff oder Thiosinamin, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH.C}_3\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ übergeführt. Beim Erwärmen mit Bleioxyd erzeugt es Diallylharnstoff oder Sinapolin $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH.C}_3\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_3\text{H}_5 \end{matrix}$.

Sulfoeyanallyl, $\text{C}_3\text{H}_5\text{SCN}$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodallyl auf Sulfoeyankalium in der Kälte und ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei der Destillation zu Senföl sich umsetzt.

Allylsulfid oder Knoblauchöl $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix} \text{S}$. Es ist in den Zwiebeln des Knoblauchs (*Allium sativum*) enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen, kann aber auch aus dem Allylchlorid mittelst Kaliumsulfid, K_2S , dargestellt werden:



und ist eine farblose, nach Knoblauch riechende, in Wasser schwer lösliche, bei 140° siedende Flüssigkeit, die mit einigen Metallsalzen, namentlich Quecksilberchlorid, krystallisirende Verbindungen bildet.

Die Harnsäure und ihre Derivate, welche in die C_3 -Gruppe gehören, weil in ihnen höchstens drei unter einander verbundene Kohlenstoffatome enthalten sind, werden wir der Uebersicht halber später in geschlossener Reihenfolge abhandeln.
