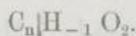


B. Den einatomigen Alkoholradicalen der Reihe  $C_n H_{n+1}$  entsprechende einatomige Säureradiale.

Allgemeine Formel



Vergl. Tabelle I. Columne 2.

Die den Alkoholradicalen der Reihe  $C_n H_{n+1}$  entsprechenden Säureradiale sind isolirt nicht bekannt; ihre Annahme aber rechtfertigt sich durch ihre Uebertragbarkeit in Verbindungen. Sie sind sauerstoffhaltig, und bilden eine noch vollständigere homologe Reihe als die abgehandelten Alkoholradiale, eine Reihe, in der nur mehr wenige Lücken vorhanden sind. Von ihren Verbindungen kennt man folgende:

Einbasische Säuren von der Formel  $(C_n H_n)O_4$ .

1. Die Oxyhydrate im Sinne der Radicaltheorie: eine Reihe einbasischer Säuren, die man unter der Bezeichnung homologe Säuren von der Formel  $(C_n H_n)O_4$ , oder Fettsäuren zusammenzufassen pflegt. Im Sinne der Typentheorie sind sie Wasser, in dem 1 H durch ein Säureradical vertreten ist.

Anhydride dieser Säuren. Aldehyde.

2. Die Anhydride dieser Säuren, im Sinne der Typentheorie Wasser, in dem beide Aequivalente H durch Säureradiale substituirt sind.

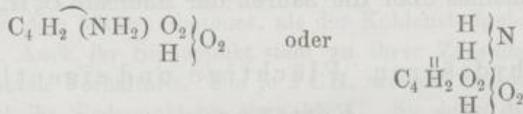
3. Die Hydrüre oder Wasserstoffverbindungen, die Aldehyde der correspondirenden Alkohole, aus diesen durch Verlust von 2 H entstanden. Sie werden typisch vom Typus  $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$  durch Vertretung eines Aeq. H durch ein Säureradical abgeleitet.

Ketone.

4. Die Ketone oder Acetone,  $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$  in welchem 1 Aeq. H durch ein Säureradical und 1 Aeq. H durch ein Alkoholradical vertreten ist.

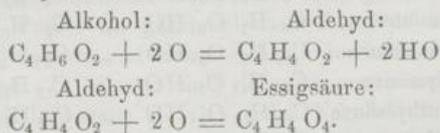
5. Die Chlorüre,  $\left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$  in dem H durch ein Säureradical vertreten ist. Chlortre.
6. Die zusammengesetzten Aether,  $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ , in dem 1 H durch Ester.  
ein Säureradical, 1 H durch ein Alkoholradical ersetzt ist.
7. Die Amide: Ammoniak, in welchem der Wasserstoff ganz oder Amide.  
zum Theil durch Säureradiale vertreten ist.
8. Aminsäuren, auch wohl Amidosauren, zu unterscheiden von Amido-  
den Aminsäuren mehratomiger Säureradiale. Sie sind nämlich, obgleich säuren.  
aus Säuren entstanden, keine Säuren mehr, sondern indifferent oder gar  
schwach basische Substanzen, die gewöhnlich durch Reduction von Nitro-  
substitutionsproducten der hierher gehörigen Säuren mittelst Schwefel-  
wasserstoffs erhalten werden, und als Säuren aufzufassen sind, in denen  
1 Aeq. H des Radicals durch Amid:  $NH_2$  vertreten ist. Betrachtet man  
sie als vom Typus Ammoniak-Wasser abzuleiten, so muss man an-  
nehmen, dass die einatomigen Säureradiale unter den Umständen, die  
bei der Bildung der Amidosauren obwalten, zweiatomig geworden sind.

Die Acetamidosaure kann z. B. aufgefasst werden als:

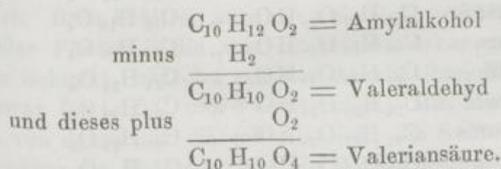


Von diesen Verbindungen sind einige in physiologischer Beziehung sehr wichtig, wie wir weiter unten sehen werden.

Von den angeführten Verbindungen der in Rede stehenden Säure-  
radiale sind die Aldehyde und Säuren zu den Alkoholen in nächster Beziehung  
und genetischer Beziehung stehend. Aldehyde und Säuren entstehen der Säuren  
nämlich durch Oxydationsvorgänge aus den Alkoholen, so dass jedem und Hy-  
Alkohol ein Aldehyd und eine Säure entspricht. Indem nämlich die Al- dratre (Al-  
kohole 2 H verlieren, gehen sie in Aldehyde, und diese durch Aufnahme dehyde)  
von 2 O in die entsprechende Säure über. So gibt: der Säure-  
 $C_n H_{n-1} O_2$   
zu den  
Alkoholen.



So ist



Theoretisch entspricht, wie gesagt, jedem Alkohol ein Aldehyd und eine sogenannte Aldehydsäure, d. h. eine Säure der Radiale  $C_n H_{n-1} O_2$ .

Thatsächlich aber fehlen von einzelnen Alkoholen bisher noch die Aldehyde, und anderseits sind von mehreren Säuren noch die entsprechenden Alkohole nicht aufgefunden oder dargestellt.

Was von den physiologisch interessanten Beziehungen der Alkoholradicale S. 104 u. f. aufgeführt wurde, gilt auch von den Säureradicale, ganz besonders ist aber hier ihre Beziehung zu den Fetten hervorzuheben, die darin besteht, dass die hierher gehörigen Säuren zum Theil als Bestandtheile der Fette nachgewiesen sind, und zum Theil aus diesen durch Oxydationsvorgänge entstehen, wie alsbald näher erörtert werden soll.

Auch in den Säureradicale kann der Wasserstoff durch Chlor und andere Salzbildner, durch  $\text{NO}_4$ , durch Amid u. s. w. Aequivalent für Aequivalent vertreten werden.

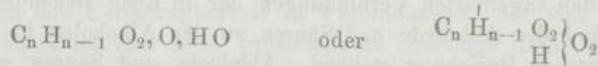
Bei weitem die wichtigsten der Verbindungen der Säureradicale  $\text{C}_n\text{H}_{n-1}\text{O}_2$  sind die Säuren. Wir werden daher auch ihren allgemeinen Charakter und ihre wichtigeren Umsetzungen vor Allem näher ins Auge fassen.

Der Wasserstoff in den Säureradicale kann durch Chlor und andere Salzbildner substituirt werden.

Allgemeines über die Säuren der Radicale  $\text{C}_n\text{H}_{n-1}\text{O}_2$ .

Aldehydsäuren. Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

Allgemeine Formel.



Diese Säuren sind folgende:

Ameisensäure .	$\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_3, \text{HO}$	oder	$\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_4$
Essigsäure .	$\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4$
Propionsäure .	$\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_4$
Buttersäure .	$\text{C}_8 \text{H}_7 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$
Valeriansäure .	$\text{C}_{10} \text{H}_9 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{O}_4$
Capronsäure .	$\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_4$
Oenanthylsäure	$\text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{O}_4$
Caprylsäure .	$\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{16} \text{H}_{16} \text{O}_4$
Pelargonsäure	$\text{C}_{18} \text{H}_{17} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{O}_4$
Caprinsäure .	$\text{C}_{20} \text{H}_{19} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{20} \text{H}_{20} \text{O}_4$
Laurinsäure .	$\text{C}_{24} \text{H}_{23} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{24} \text{H}_{24} \text{O}_4$
Cocinsäure .	$\text{C}_{26} \text{H}_{25} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{26} \text{H}_{26} \text{O}_4$
Myristinsäure .	$\text{C}_{28} \text{H}_{27} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{28} \text{H}_{28} \text{O}_4$
Palmitinsäure .	$\text{C}_{32} \text{H}_{31} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{32} \text{H}_{32} \text{O}_4$
Stearinsäure .	$\text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{36} \text{H}_{36} \text{O}_4$
Arachinsäure .	$\text{C}_{40} \text{H}_{39} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{40} \text{H}_{40} \text{O}_4$

Behensäure .	$C_{44} H_{43} O_3, HO$	oder	$C_{44} H_{44} O_4$
Cerotinsäure .	$C_{54} H_{53} O_3, HO$	„	$C_{54} H_{54} O_4$
Melissinsäure .	$C_{60} H_{59} O_3, HO$	„	$C_{60} H_{60} O_4$

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure inclusive den Namen flüchtige Fettsäuren oder lipogene Säuren. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölartig, und auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecken erzeugend. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren und gehen beim Kochen mit Wasser, wengleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen bei der Destillation über. Sie sind ausgezeichnet durch einen stechenden Geruch und brennenden Geschmack. Unter  $0^\circ C$ . erstarren sie krystallinisch. Einige davon sind im concentrirten Zustande entzündlich. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; ihre Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ab, so dass sich die höheren Glieder der Reihe mit Wasser nicht mehr mischen. Ihre Lösungen röthen stark Lackmus. Mit Basen bilden sie meist lösliche und krystallisirbare Salze, wobei sich wieder die Regelmässigkeit zeigt, dass die Löslichkeit der Baryt- und Silbersalze in dem Maasse abnimmt, als der Kohlenstoffgehalt der Säure sich erhöht. Auch ihr Siedepunkt steht zu ihrer Zusammensetzung in einem constanten Verhältniss. Um je 2 CH, welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa  $19^\circ C$ . So siedet die

Ameisensäure bei	$99^\circ C$ .
Essigsäure .	„ $118^\circ C$ .
Propionsäure	„ $137^\circ C$ .
Buttersäure .	„ $156^\circ C$ .
Valeriansäure	„ $175^\circ C$ .

Allgemeiner Charakter der flüchtigen Fettsäuren.

Siedepunktregel-mässigkeiten der flüchtigen Fettsäuren.

doch verwischt sich bei den höheren Gliedern diese Regelmässigkeit mehr und mehr.

Die eigentlichen Fettsäuren, welche mit der Laurinsäure beginnen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen auf Papier im geschmolzenen Zustande nicht wieder verschwindende Fettflecken, und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden; leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich, und brennen mit leuchtender russender Flamme. Sie sind leicht schmelzbar und zeigen einen constanten Schmelzpunkt, der mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffäquivalente, und zwar für je 2 C um  $3-4^\circ$  steigt. Mit Metalloxyden bilden sie Salze, von denen nur die mit Alkalien: die Seifen, von denen weiter unten näher die Rede sein wird, in Wasser löslich sind.

Allgemeiner Charakter der eigentlichen Fettsäuren.

Vorkommen. Die flüchtigen Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungspro-

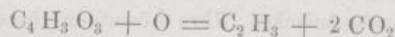
Vorkommen.

ducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agentien. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Albuminate dieselben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und bei ihrer freiwilligen Zersetzung. Aus der Oelsäure kann ferner ebenfalls die ganze Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden.

Die eigentlichen Fettsäuren sind Bestandtheile der verschiedenen Fette des Pflanzen- und Thierreichs.

Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben:

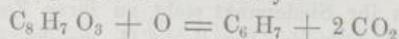
Die Salze der hierher gehörigen Säuren werden durch Electrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Alkoholradical zerfällt, welches um 2 Aeq. C. weniger enthält als das Säureradical, so gibt bei der Electrolyse



Essigsäure. Methyl.



Propionsäure. Aethyl.



Buttersäure. Propyl.



Valeriansäure. Butyl.

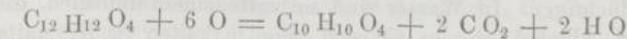


Capronsäure. Amyl.

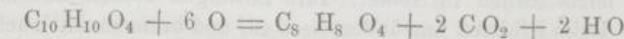
Dieses Verhalten gibt einerseits ein Mittel an die Hand, die Alkoholradiale zu isoliren, und anderseits gründet sich hierauf eine Theorie über die Constitution der betreffenden Säuren.

Durch oxydirende Agentien kann jede einzelne dieser Säuren in das vorhergehende Glied der Reihe verwandelt werden, indem dabei 2 Aeq. C und 2 Aeq. H zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden.

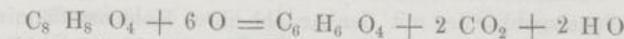
So gibt



Capronsäure Valeriansäure



Valeriansäure Buttersäure



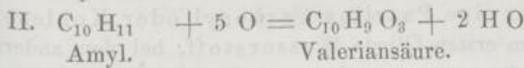
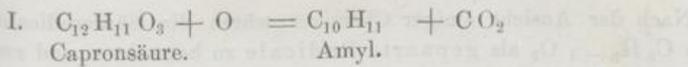
Buttersäure Propionsäure

u. s. w.

Man kann diesen Vorgang auch im Zusammenhange mit der Modalität der elektrolytischen Zersetzung in nachstehender Weise auffassen:

Wichtigere Zersetzungen derselben. Zersetzung derselben durch Electrolyse.

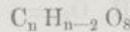
Durch Oxydationsmittel kann jedes Glied der Reihe in das unmittelbar vorhergehende verwandelt werden.



Es würde demnach zuerst durch Oxydation von Kohlenstoff Amyl gebildet, und dieses ginge durch weitere Einwirkung von Sauerstoff unter H Verlust und Sauerstoffaufnahme in die betreffende Säure über.

Durch energische Oxydationsmittel, namentlich durch Salpetersäure werden aber unsere homologen einbasischen Säuren in eine correspondirende, ebenfalls homologe Reihe zweibasischer Säuren verwandelt.

Diese homologe Reihe zweibasischer Säuren hat die allgemeine Formel:



und der Vorgang der Oxydation wird daher durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

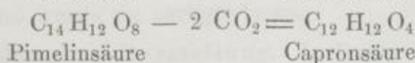
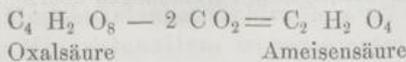
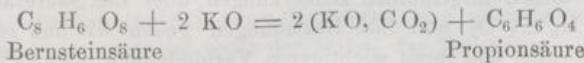


Da diese Verwandlung auch in physiologischer Beziehung interessant ist, so stellen wir die correspondirenden ein- und zweibasischen Säuren einander gegenüber:

	1bas. Säuren.	2bas. Säuren.
Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$ . . .	— — —
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$ . . .	$C_4 H_2 O_8 =$ Oxalsäure
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$ . . .	— — —
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$ . . .	$C_8 H_6 O_8 =$ Bernsteinsäure
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$ . . .	$C_{10} H_8 O_8 =$ Pyroweinsäure
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$ . . .	$C_{12} H_{10} O_8 =$ Adipinsäure
Oenanthylsäure	$C_{14} H_{14} O_4$ . . .	$C_{14} H_{12} O_8 =$ Pimelinsäure
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$ . . .	$C_{16} H_{14} O_8 =$ Suberinsäure
Pelargonsäure	$C_{18} H_{18} O_4$ . . .	— — —
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$ . . .	$C_{20} H_{18} O_8 =$ Sebacylsäure.

Die aus den in Rede stehenden Säuren durch Oxydation entstandenen zweibasischen Säuren gehen durch Schmelzen mit Kalihydrat wieder in einbasische über, jedoch in der Weise, dass immer das der ursprünglichen Säure zunächst stehende niedrigere Glied gebildet wird.

So gibt Bernsteinsäure, mit Kalihydrat geschmolzen, nicht Buttersäure, sondern Propionsäure.



etc. etc.

Uebergang der Säuren in zweibasische einer anderen homologen Reihe durch Oxydation von Wasserstoff und Eintritt von Sauerstoff.

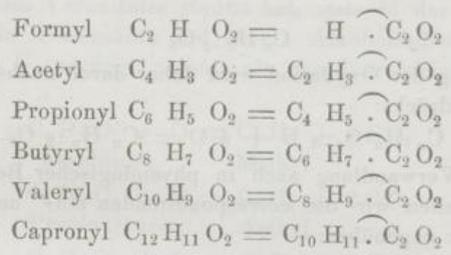
Durch Schmelzen mit Alkalien gehen die zweibasischen Säuren wieder in einbasische Säuren der Gruppe  $C_n H_n O_4$  über, und zwar in das nächst niedrigere Glied der correspondirenden Säure.

Man betrachtet die Säureradicalc auch als gepaarte Radicale, bestehend aus Carbonyl und Wasserstoff oder einem Alkoholradical.

Nach der Ansicht einiger Chemiker wären die Säureradicalc der Reihe  $C_n H_{n-1} O_2$  als gepaarte Radicale zu betrachten, und zwar in der Weise, dass der eine Paarling Carbonyl oder Kohlenoxyd, der andere aber beim ersten Gliede Wasserstoff, bei den andern ein Alkoholradical wäre.

Diese Anschauung stützt sich vorzüglich auf die elektrolytische Zerlegung der betreffenden Säuren, wobei ein Alkoholradical und Kohlenoxyd (durch Oxydation aus Kohlenoxyd entstanden gedacht) auftreten, und auf die Möglichkeit der Synthese einzelner dieser Säuren (der Ameisensäure) aus Kohlenoxyd.

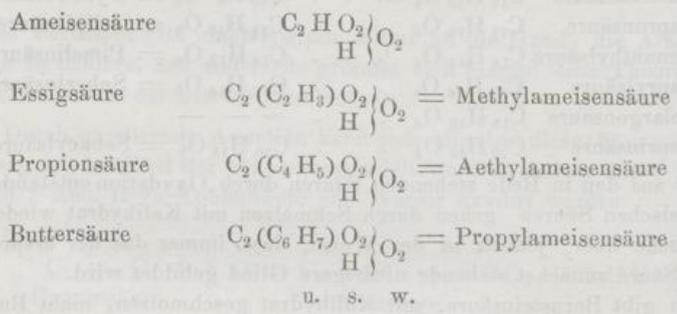
Nach dieser Ansicht wäre



Man kann sie auch betrachten als Formyl, in dem 1 Aequ. H durch ein Alkoholradical substituirt ist.

Nach der Ansicht Anderer, welche sich ebenfalls auf gewisse Reactionen stützt, könnte man in allen Säuren das Radical Formyl annehmen, worin 1 Aeq. H durch ein Aequivalent eines Alkoholradicals vertreten wäre.

Es wäre nach dieser Ansicht



Nach diesen allgemeinen Bemerkungen über die Säureradicalc der Gruppe  $C_n H_{n-1} O_2$  und ihre Beziehungen gehen wir nun zu den einzelnen Radicalen und ihren wichtigeren Verbindungen über.

Formyl.



Von diesem Radicale ist nur eine Verbindung gekannt, nämlich die Ameisensäure und ihre Ester.

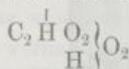
Formylsäure.

Syn. Ameisensäure, *Acidum formicum*.

Nach der Radicaltheorie:



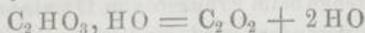
Nach der Typentheorie:



Die Ameisensäure in concentrirtem Zustande ist eine farblose, schwach rauchende, stechend und nach Ameisen riechende Flüssigkeit, welche unter 0° C. krystallinisch erstarrt, bei 99° C. siedet, und ein specif. Gew. von 1,253 besitzt. Ihr Dampf ist brennbar. Ihr Geschmack ist ätzend und stark sauer, auf die Haut gebracht, bewirkt sie Blasenziehen und Röthung. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. In verdünnter wässriger Lösung schmeckt sie angenehm sauer.

Ameisen-  
säure.

Erwärmt man Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:



Mit Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sie sich in Kohlenoxyd und Wasser, und reducirt die Oxyde edler Metalle aus ihren Lösungen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkommen. Die Ameisensäure im freien Zustande und in Salzen ist in der Natur ziemlich verbreitet, und ist eines der häufigsten Oxydationsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen, daher der Name Ameisensäure, in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten, in den Brennhaaren der Processionsraupe, in den Brennesseln (*Urticeen*), ferner in thierischen Secreten und parenchymatösen Säften: im Schweiß, im Saft der Milz, der Pancreas, Thymusdrüse, im Muskelfleische, Gehirn u. s. w. Auch in den Fichtennadeln, in Mineralquellen, im sogenannten Mineralmoor, endlich im Guano wurde sie nachgewiesen.

Vor-  
kommen.

Bildung und Darstellung. In Bezug auf die Bildung der Ameisensäure ist zunächst die aus dem Methylalkohol oder Holzgeist durch

Bildung  
und Dar-  
stellung.

204 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-  
oxydirende Agentien, und unter dem Einflusse des Platinmohrs  
zu erwähnen.

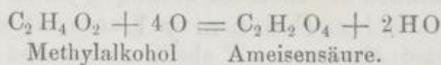
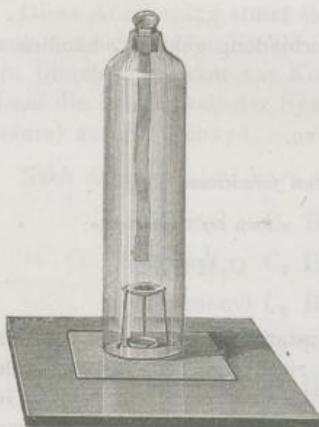
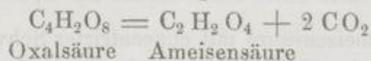


Fig. 4.



Bringt man auf eine Glasplatte eine Uhrschale mit Methylalkohol, darüber auf einem Drahtdreifuss ein Schälchen mit Platinmohr, und stülpt man über das Ganze eine Glocke mit Tubulus, durch den man einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen in die Glocke herabhängen lässt, der mittelst eines lose aufsitzenden Korks in die Tubulatur eingeklemmt ist, so sieht man schon nach wenigen Minuten den Lackmuspapierstreifen sich röthen, und gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Construction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 4.

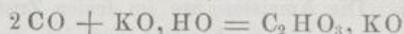
Die Ameisensäure bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Oxalsäure (am besten mit Sand vermengt) neben Kohlensäure:



In reichlicher Menge beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, wobei letzteres nicht verändert wird, und in einer bisher noch nicht aufgeklärten Weise wirkt.

Bildung der Ameisensäure durch Synthese.

Sie bildet sich ferner durch Synthese, wenn man Kohlenoxydgas bei 100° C. längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung lässt. Das Kohlenoxyd wird allmählich absorbiert, und es entsteht ameisen-saures Kali:



Die Ameisensäure ist endlich ein Oxydationsproduct der Albuminate, des Leims, des Zuckers, der Stärke, wenn man diese Stoffe mit Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, oder auch wohl (Zucker und Stärke) nur mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die Bildung der Ameisensäure durch Oxydation der Albuminate und Kohlehydrate, erklärt ihr Vorkommen im Thierorganismus. Auch aus vielen anderen organischen Stoffen kann sie übrigens durch Oxydationsmittel erhalten werden.

Man hat früher die Ameisensäure durch Destillation der Waldameisen mit Wasser dargestellt. Gegenwärtig aber gewinnt man sie vortheilhafter durch Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein und Schwefelsäure, oder von Zucker mit saurem chromsaurem Kali und

Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Kalkmilch gesättigt, eingedampft und der ameisensaure Kalk mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Aus der übergelassenen wässrigen Ameisensäure stellt man die wasserfreie Säure dar, indem man sie an Bleioxyd bindet, und das trockene ameisensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch durch Destillation einer Oxalsäurelösung mit Glycerin kann Ameisensäure mit Vortheil dargestellt werden.

Der Ameisengeist oder *Spiritus formicarum* der Pharmacie, *Spiritus formicarum.* welcher durch Destillation von Ameisen mit rectificirtem Weingeist gewonnen wird, ist eine Lösung von Ameisensäure in Weingeist.

Ameisensaure Salze. Dieselben, zusammengesetzt nach der Ameisensaure Salze. Formel  $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ M \end{array} \right\} O_2$  sind alle in Wasser löslich, die ameisensauren Alkalien zerfliesslich. In Alkohol lösen sich nur wenige. Gegen Schwefelsäure und die Lösungen edler Metalloxyde verhalten sie sich wie die freie Säure. Eisenoxydsalze färben sie roth. Mit Schwefelsäure und Weingeist übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Ameisenäther, erkennbar an seinem lieblichen Geruch. Beim Glühen hinterlassen sie kohlen-saure Salze, Oxyd oder Metall. Man erhält die ameisensauren Salze durch Auflösen der Metalloxyde oder kohlen-sauren Metalloxyde in der wässrigen Säure.

Ameisensaures Ammoniumoxyd,  $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ NH_4 \end{array} \right\} O_2$ , krystallisirt in Ameisensaures Ammoniak geht beim Erhitzen in Blausäure über. rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 4 Aeq. Wasser und verwandelt sich in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure.

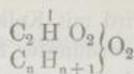
Es geht also durch einfaches Erhitzen eine vollkommen unschädliche Substanz in ein furchtbares Gift über. Wir werden später sehen, dass umgekehrt die Blausäure sich durch Wasseraufnahme wieder in ameisensaures Ammoniak zurückverwandeln kann.

Ameisensaures Bleioxyd,  $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Pb \end{array} \right\} O_2$ , krystallisirt in glänzenden Ameisensaures Bleioxyd. weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer, in Weingeist fast gar nicht löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerlegt es sich in Schwefelblei und Ameisensäure.

### Ester des Formyls.

#### Zusammengesetzte Aether der Ameisensäure.

Sie sind gewissermaassen Salze der Ameisensäure, in welchen an der Stelle des Metalls sich ein Alkoholradical befindet. Ihre allgemeine Formel ist daher:

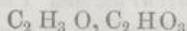


Besondere Erwähnung verdienen hier:

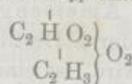
Ameisen-  
saurer  
Methyl.

Ameisensaures Methyl. Ameisensäure-Methyläther. Ameisen-  
saurer Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



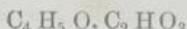
Wasserhelle ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und zwischen 36° — 38° C. kochend.

Wird durch Destillation von Schwefelsäure-Methyläther mit ameisen-saurem Natron erhalten.

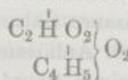
Ameisen-  
saurer  
Aethyl.

Ameisensaures Aethyl. Ameisensäure-Aethyläther. Ameisen-  
saurer Aethoxyd. Ameisenäther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



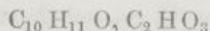
Wasserhelle Flüssigkeit von 0,915 specif. Gewicht, bei 54° C. siedend. Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen oder auch wohl nach Rum oder Arrak und schmeckt gewürzhaft. Ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in schlecht schliessenden Gefässen bald sauer. Mit Kali behandelt, zerfällt der Ameisensäure-Aethyläther in Alkohol und ameisensaures Natron. Er wird durch Destillation von ameisen-saurem Natron, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Auch bei der Einwirkung von Alkohol auf concentrirte Ameisensäure, und bei der Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein, Schwefelsäure und Alkohol bildet er sich.

Er wird bei der Fabrikation künstlichen Rums und Arraks verwendet.

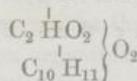
Ameisen-  
saurer  
Amyl.

Ameisensaures Amyl. Ameisensäure-Amyläther. Ameisen-  
saurer Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:

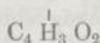


Nach der Typentheorie:



Wasserhelles Fluidum von 0,874 specif. Gewicht, bei 116° C. siedend, und von angenehmem Obstgeruch. Wenig löslich in Wasser. Man erhält diesen Ester durch Destillation einer Mischung von ameisen-saurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure.

## A c e t y l.



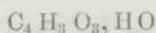
Von diesem Radicale sind mehrere Verbindungen bekannt. Die wichtigeren sind folgende:

## Acetyl und Sauerstoff.

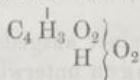
## Acetylsäure.

Syn. Essigsäure, *Acidum aceticum*.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit unter  $+17^\circ C$ . krystallisirend, und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale* genannt, von 1,063 specif. Gewicht bei  $18^\circ$  und bei  $119^\circ C$ . siedend. Ihr Dampf riecht stechend, mit Luft gemengt angenehm sauer (Geruch des Essigs) und ist brennbar. Ihr Geschmack ist stark und rein sauer. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie röthet Lackmus stark, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen. Beim Vermischen mit Wasser nimmt anfänglich das specifische Gewicht der Mischung zu, eine Säure mit 2 Aeq. Wasser gemischt zeigt das specif. Gewicht 1,079; beim weiteren Verdünnen mit Wasser aber nimmt die Dichtigkeit der Flüssigkeit wieder ab.

Essig-  
säure.  
Eigen-  
schaften.  
Eisessig.

Gemische von Essigsäure und Wasser führen den Namen verdünnte Essigsäure: *Acidum aceticum dilutum*; der Essig: *Acetum* ist verdünnte Essigsäure mit gewissen Beimengungen.

Verdünnte  
Essig-  
säure.

Die Essigsäure löst einige Metalle und Metalloxyde auf, sie löst Camphor, gewisse Harze, Albuminate, beim Kochen auch Phosphor.

Ihre wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von organischen Körpern unter Schimmelbildung.

Mit Chlor gibt die Essigsäure mehrere wichtige Substitutionsproducte.

## E s s i g.

Der Essig ist im Wesentlichen eine mit Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber noch andere von den Materialien zur Essigbereitung stammende Stoffe beigemischt sind. Die Menge der Essigsäure im Essig beträgt durchschnittlich 2 — 3 Proc. Der sogenannte Doppelessig

Essig.

und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure, und können bis zu 10 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig und Branntweinessig.

Arten derselben.

Der Wein-, Bier- und Obstessig enthält neben Essigsäure gewöhnlich noch geringe Mengen von Zucker, Gummi, Albuminaten, Farbstoffen, Pflanzensäuren, verschiedenen Salzen und wahrscheinlich auch Essigäther. Dem Geschmack nach steht im Werthe der Weinessig obenan, und zwar theils wegen seines Gehaltes an sogenanntem Weinbouquet, theils weil er ausserdem noch Weinstein und freie Weinsäure enthält.

Holzessig.

Die Materialien zur Essigbereitung sind stets weingeistige Flüssigkeiten, deren Alkohol durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Essigsäure übergeht; doch wird auch durch trockene Destillation des Holzes ein Essig: der Holzessig, gewonnen.

Die Bereitung des Essigs wird übrigens weiter unten näher besprochen werden.

Verfälschungen des Essigs.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendungen ist der Essig vielfachen Verfälschungen unterworfen. Die gewöhnlichsten sind die mit Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, mit Weinsäure und mit scharfen Pflanzenstoffen. Die Verfälschung mit Mineralsäuren ist auf analytischem Wege ohne Schwierigkeit auszumitteln, ebenso auch die mit Weinsäure. Verfälschungen mit scharfen Pflanzenstoffen (Pfeffer, Senf, Bertramswurzel etc. etc.) erkennt man daran, dass der mit kohlen-saurem Natron genau neutralisirte Essig, wenn er rein ist, einen mildsalzigen, wenn er dagegen scharfe Pflanzenstoffe enthält, einen brennend aromatischen Geschmack zeigt. Von nichtflüchtigen Verunreinigungen kann man den Essig durch Destillation befreien: *Acetum destillatum*. Es gibt verschiedene Methoden, den Werth und die Stärke des Essigs zu prüfen.

Essigmutter.

Die sogenannte Essigmutter, welche sich im Essig bildet, ist eine Schimmelpflanze (*Mycoderma aceti*); mit ihrer Bildung nimmt, entgegen einem vielverbreiteten Vorurtheil, der Gehalt des Essigs an Essigsäure ab.

Die sogenannten Essigaale sind Infusorien.

In der Pharmacie und Medicin wendet man den Essig zu verschiedenen Arzneicompositionen an. So zur Bereitung des Gewürzessigs: *Acetum aromaticum*, des Camphoressigs: *Acetum camphoratum*, des Meerzwiebeleessigs: *Acetum scilliticum* u. a. m.

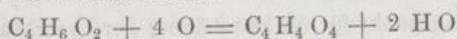
Nach den Vorschriften der Pharmakopöen über die Stärke des Weinessigs: *Acetum vini*, soll eine Unze desselben eine halbe Drachme reines kohlen-saures Kali vollständig neutralisiren.

Vorkommen der Essigsäure.

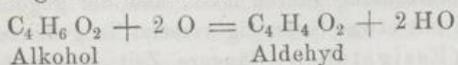
An Basen gebunden sonach in der Form von essigsäuren Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Saft vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsäure Salze und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweiss, in der durch Extraction der Muskeln mit Wasser erhaltenen

Flüssigkeit, in mehreren parenchymatösen Drüsensäften, pathologisch im leukämischen Blute und im Magensaft.

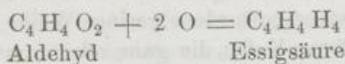
Bildung und Darstellung. Die Essigsäure bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, vor Allem durch Oxydation des Aethylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist:



Für sich und im concentrirten Zustande verändert sich der Alkohol an der Luft nicht, wird er aber im verdünnten Zustande und bei Gegenwart stickstoffhaltiger oder anderer Materien der Luft dargeboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 H zu Wasser in Aldehyd, und dieses geht durch Aufnahme von 2 O in Essigsäure über.



Alkohol                      Aldehyd



Aldehyd                      Essigsäure

Die Essigbildung aus Alkohol ist demnach keine Gärung, wie man früher glaubte, und sie daher auch Essiggärung nannte, sondern eine Oxydation, eine Art Verwesung. In Folge dieser Oxydation wird der Weingeist nicht unmittelbar in Essigsäure verwandelt, sondern zunächst geht er, indem er Wasserstoff verliert, in Aldehyd über, und dieses wird erst zu Essigsäure oxydirt. Es versteht sich übrigens wohl ohne weitere Erörterung, dass in der Wirklichkeit diese beiden Phasen des Processes unmerklich in einander übergehen.

Die Essigbildung geht am besten bei Gegenwart von die Sauerstoffaufnahme vermittelnden Körpern, und einer Temperatur von 25° bis 35° C. vor sich.

Die sogenannten Essigfermente oder Essigbildner sind entweder sauerstoffverdichtende Stoffe, oder solche, welche mechanisch dadurch wirken, dass sie eine sehr feine Vertheilung des Weingeistes, und dadurch eine bedeutende Flächenvermehrung veranlassen, sonach die Angriffspunkte für den Sauerstoff vervielfältigen, oder endlich sind es solche Substanzen, die nach Art des Stickoxyds bei der Schwefelsäurebildung, d. h. als Sauerstoff übertragend wirken.

Die bei der Essigbildung in dieser Beziehung in Betracht kommenden Stoffe sind namentlich: Platinmohr, Hobelspähne, Albumin, Kleber, Malzextract, Bierhefe, Honig, Weintrestern.

Der Platinmohr verwandelt auch concentrirten Weingeist, wenn er mit ihm oder seinen Dämpfen in Berührung kommt, sehr rasch in Essigsäure. Mittelst des in Fig. 4 abgebildeten Apparates und auf dieselbe Weise, wie dort bei der Ameisensäure angegeben ist, kann man die beinahe momentane Bildung der Essigsäure aus Alkohol mittelst Platinmohr veranschaulichen.

Die Essigsäure bildet sich übrigens, abgesehen von ihrer Entstehung aus Alkohol, auf sehr mannigfaltige Weise. So namentlich bei der tro-

Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.

Die Essigbildung ist keine Gärung, sondern eine Oxydation.

Die sogenannten Essigfermente.

ckenen Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig), bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, bei der Behandlung von Albuminaten mit energischen Oxydationsmitteln, beim Schmelzen gewisser stickstoffreier organischer Substanzen, wie Stärke, Zucker, Weinsäure mit Kalihydrat u. s. w.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Essigsäure ist der Essig.

Den Essig nun gewinnt man auf verschiedene Weise, je nach dem Material, aus welchem er dargestellt werden soll, und je nach dem dabei in Anwendung kommenden Princip.

Essigfabrikation.

Nach dem älteren Verfahren gewinnt man den Bieressig, indem man einen Malzauszug gähren lässt, und die gegohrene Maische in offenen Gefässen mit etwas Sauerteig versetzt in geheizten und gut ventilirten Stuben (Essigstuben) längere Zeit stehen lässt, — 2. den Weinessig, indem man sauer gewordene geringe Weine mit etwas Essig ansäuert, und hierauf in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weinstretern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet.

Schnellessigfabrikation.

Nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation wird das Essiggut, die in Essig zu verwandelnde Flüssigkeit, — gewöhnlich wird bei der Schnellessigfabrikation Branntwein angewendet, — tropfenweise durch Fässer sickern gelassen, welche mit Hobelspähnen gefüllt sind. Derartige Fässer werden Essigbildner genannt, und haben die in Fig. 5 versinnlichte Einrichtung. Bei *a* haben diese Fässer *A* einen

Fig. 5.



Siebboden, ebenso bei *e*. Der Raum zwischen diesen beiden Boden ist mit Hobelspähnen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei *a* und bei *b* sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Innern des Fasses, in Folge der chemischen Action stattfindenden Temperaturerhöhung, ein fortwährender Luftwechsel im Fasse selbst vermittelt wird. Bei der Anwendung dieses Apparates lässt man das Essiggut durch den oberen Siebboden *cde*, in Tropfen zertheilt, auf die Hobelspähne fließen.

das nun die letzteren allmählich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt ist, wobei überdies die verwesenden Hobelspähne Sauerstoff übertragend zu wirken scheinen, und endlich bis auf den eigentlichen Boden des Fasses gelangt, wo es nun schon theilweise in Essig verwandelt ist. Der sich unten ansammelnde Essig fließt durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäss *B*. Gewöhnlich muss man den Essig zweibis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

Man sieht leicht, dass die Schnellessigfabrikation nichts weiter ist, wie eine ingenöse Anwendung einer richtigen Theorie auf die Praxis.

Auch mittelst Platinschwamm oder Platinmohr hat man hie und da angefangen, Schnellessig zu erzeugen.

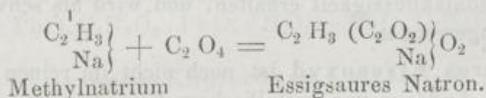
Auch der Holzessig wird fabrikmässig gewonnen, und zwar durch trockene Destillation des Holzes an und für sich, oder als Nebenproduct bei der Holzgasbereitung in den Gasfabriken. Der durch trockene Destillation des Holzes gewonnene Essig verlangt aber, um verwendbar zu sein, ein höchst umständliches Reinigungsverfahren, dessen Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört.

Holzessigfabrikation.

Reine Essigsäure stellt man dar durch Destillation von vollkommen trockenen essigsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder saurem schwefelsaurem Kali. Der Ausgangspunkt für die meisten essigsauren Salze aber ist der Bleizucker (s. unten), welchen man durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig erhält, und insofern muss man den Essig seinerseits als den Ausgangspunkt für die Darstellung der reinen Essigsäure betrachten.

Darstellung des Essigsäurehydrats.

Auch auf synthetischem Wege wurde die Essigsäure dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Methyl. Man erhitzt nämlich Natriummethyl mit Kohlensäure, wobei essigsaures Natron gebildet wird.

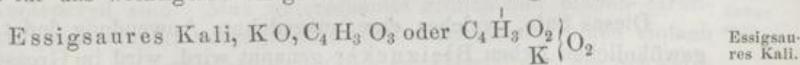


Essigsäure Salze.

Die essigsauren Salze, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M Essigsäure Salze.

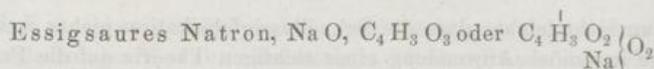
ein beliebiges Metall bezeichnen, typisch  $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{M} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{M} \end{array}} \right\} \text{O}_2$  geschrieben wird, sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Die Verbindungen mit Alkalien und mit alkalischen Erden werden beim Glühen unter Bildung von Aceton (s. d.) zersetzt, mit Kalihydrat geglüht zerfallen sie in Methylwasserstoff (Sumpfgas) und kohlenensaures Kali. Aus den essigsauren Salzen wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgetrieben, mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, geben sie Essigäther, erkennbar am lieblichen Geruch, mit arseniger Säure erhitzt Kakodyloxyd.

Die für uns wichtigeren essigsauren Salze sind folgende:



Zerfliessliches, in Wasser äusserst leicht lösliches, und ebenso auch in Alkohol lösliches Salz, in weissen Blättchen krystallisirend. Das *Kali aceticum liquidum*, (*Liquor Terrae foliatae Tartari*) der Pharmakopöen erhält man durch Sättigung einer Auflösung von reinem kohlenensauren Kali mit Essigsäure.

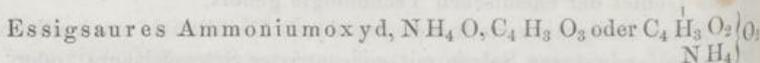
Liquor Terrae foliatae Tartari.

Essig-  
saurer  
Natron.

Farblose, durchsichtige, an trockener Luft verwitternde, kühlend-salzig schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, prismatische Krystalle. Krystallisirt enthält es 6 Aeq. Krystallwasser.

Terra fo-  
liata  
Tartari  
crystalli-  
sata.

Findet in der Medicin unter dem Namen *Natrum aceticum*, oder *Terra foliata Tartari crystallisata* Anwendung. Man erhält es durch Sättigen von kohlen saurem Natron, mit Essigsäure, und Abdampfen zur Krystallisation. In ähnlicher Weise das Kalisalz.

Essig-  
saurer  
Ammo-  
niumoxyd.

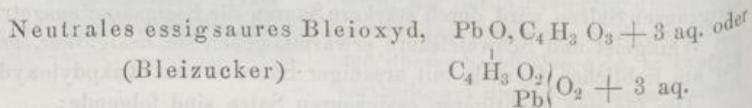
stellt eine weisse krystallinische, leicht lösliche Masse dar, von unangenehm salzigem Geschmack. Seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und ein Theil des Salzes verflüchtigt sich unzersetzt mit dem Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässrige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlen saurem Ammoniak.

Spiritus  
Mindereri.

Der *Liquor Ammonii acetici* oder *Spiritus Mindereri* der Pharmacie ist ebenfalls eine Lösung dieses Salzes, durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten, und wird als schweisstreibendes Arzneimittel angewendet.

Essig-  
saurer  
Eisen-  
oxyd.

Essigsaurer Eisenoxyd ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure entsteht essigsaurer Eisenoxydul, welches durch Sauerstoffaufnahme an der Luft rasch in Oxydsalz übergeht. Auch durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhält man eine Lösung des essigsäuren Eisenoxyds von dunkelrother Farbe, die beim Kochen alles Eisenoxyd fallen lässt. Das *Ferrum aceticum liquidum* der Pharmakopöen ist eine solche Lösung; eine Mischung von 9 Thln. einer Auflösung von Eisenoxyd in concentrirtem Essig, 2 Thln. Alkohol, und 1 Thl. Essigäther dagegen ist die *Tinctura Ferri acetici aetherea* oder *Klaprothi*, ein ebenfalls als Arzneimittel angewendetes Präparat.

Tinctura  
Ferri ace-  
tici aeth-  
erea.Neutrales  
essig-  
saurer  
Bleioxyd.

Dieses Salz, welches eine ausgedehnte Anwendung findet, und im gewöhnlichen Leben Bleizucker genannt wird, wird im Grossen fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es bildet grosse wasserhelle, an der Luft aber bald verwitternde, vierseitige Prismen, hat einen anfangs süssen, später widrig metallischen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist löslich, und verliert beim Erhitzen über 100° C. sein Krystallwasser.

Bei stärkerer Hitze liefert es Aceton, und es bleibt ein basisches Salz zurück. Es ist sehr giftig, und wurde früher Weinen zugesetzt, um sie zu süßen, daher die nachtheiligen Wirkungen des Genusses solcher Weine. In der Medicin findet es unter der Bezeichnung *Saccharum Saturni depuratum* als Arzneimittel Anwendung. Ausserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben, und zu anderen technischen Zwecken mehr.

*Saccharum Saturni depuratum.*

Zweifach basisch-essigsäures Bleioxyd,  $PbO, C_4H_3O_3 \cdot 2PbO$ , auch Drittel-essigsäures Bleioxyd genannt, entsteht beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleioxyd; beim Vermischen der Lösung mit Weingeist scheiden sich feine durchsichtige Nadeln des Salzes aus. Die stark alkalische wässrige Lösung dieses Salzes führt den Namen Bleiessig, und wird zur Darstellung von kohlen-säurem Bleioxyd, und in der Medicin als äusseres Heilmittel angewendet. Die verschiedenen Pharmacopöen enthalten verschiedene Vorschriften zur Bereitung des Bleiessigs (*Plumbum subaceticum liquidum, Acetum Plumbi*). Eine verdünnte Auflösung von Bleiessig mit etwas Weingeist versetzt, führt den Namen *Aqua Goulardi*, Goulard'sches Wundwasser, und findet als äusserliches Heilmittel Anwendung. Die milchige Trübung, welche dasselbe zeigt, rührt von einer partiellen Zersetzung des Salzes her.

Basisch-essigsäures Bleioxyd.

*Aqua Goulardi.*

Es gibt noch andere basisch-essigsäure Salze des Bleioxyds, so die Verbindungen  $PbO, C_4H_3O_3 \cdot PbO, 2HO$ , —  $PbO; C_4H_3O_3 \cdot 5PbO, 3HO$ .

Neutrales essigsäures Kupferoxyd,  $CuO, C_4H_3O_3 + aq. C_4H_3O_2 \left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} O_2$

Dieses Salz bildet sehr schöne glänzende, dunkelgrüne, rhombische Säulen, die in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind. Man erhält dieses Salz, welches in der Praxis sonderbarer Weise den Namen destillirter Grünspan führt (auch wohl *Aerugo crystallisata*) durch Auflösen von Kupferoxyd oder basisch-essigsäurem Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Es wird als Malerfarbe und zur Darstellung des Schweinfurtergrüns benutzt.

Neutrales essigsäures Kupferoxyd.

#### Basisch-essigsäures Kupferoxyd

enthält der Grünspan des Handels, dessen Hauptbestandtheile die Salze  $2(CuO, C_4H_3O_3) \cdot CuO, HO + 5aq.$ : halbbasisch essigsäures Kupferoxyd, und  $CuO, C_4H_3O_3 \cdot CuO, HO + 5aq.$ : einfach basisch-essigsäures Kupferoxyd sind. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halbbasisches, der blaue einfach basisches Salz. Beide finden als Malerfarbe zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben Anwendung, und sind sehr giftig. Auch in der Färberei und zum Zeugdruck finden sie Anwendung.

Basisch-essigsäures Kupferoxyd. Grünspan.

Der Grünspan wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich, und das Oxyd verbindet sich

214 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft.

Es ist übrigens hervorzuheben, dass man unter Grünspan auch wohl den Kupferrost, d. h. basisch-kohlensaures Kupferoxyd versteht (vergl. Bd. I. S. 489).

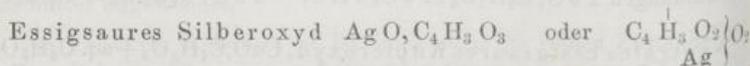
Das essigsaure Kupferoxyd hat Neigung, Doppelsalze zu bilden; ein praktisch wichtiges Doppelsalz ist

Arsenig  
essig-  
saurer  
Kupfer-  
oxyd.  
Schwein-  
furter  
Grün.

Ist sehr  
giftig, und  
wirkt auch  
als Wand-  
und Ta-  
petenan-  
strich  
nachthei-  
lig auf  
die Ge-  
sundheit.

Arsenig-essigsaures Kupferoxyd:  $3(\text{CuO}, \text{AsO}_3) \cdot \text{CuO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ , die unter dem Namen Schweinfurter-Grün bekannte schön hellgrüne Malerfarbe. Man erhält selbe, indem man in eine kochende wässrige Lösung von arseniger Säure einen dünnflüssigen Brei von Grünspan und Wasser schüttet, einige Zeit kocht, und etwas Essig zufügt. Die Farbe ist höchst giftig und hat schon häufig zu Vergiftungen gedient. Auch als Anstrich auf Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. wirkt sie leicht nachtheilig auf die Gesundheit, und muss deshalb vermieden werden. Das Nachtheilige ist hier wahrscheinlich der sich stets ablösende feine Staub, vielleicht aber auch die Bildung einer flüchtigen Verbindung bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

Das Schweinfurter-Grün wird fabrikmässig dargestellt, und enthält so, wie es in den Handel kommt, gewöhnlich noch freie arsenige Säure, ausserdem etwas Gyps, Schwerspath oder Kreide beigemischt.



weisse glänzende Nadeln, in kochendem Wasser löslich. Man erhält das essigsaure Silberoxyd durch Vermischen der Lösungen von essigsaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd.

### Ester des Acetyls.

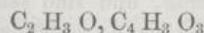
#### Zusammengesetzte Aether der Essigsäure.

Sie sind essigsaure Salze, in welchen die Metalle durch Alkoholradiale substituirt sind, oder was dasselbe ist, Essigsäure, in der der typische Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

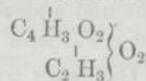
Die interessanteren sind nachstehende:

Essigsaures Methyl. Essigsäure-Methyläther. Essigsaures Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



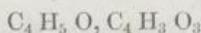
Essig-  
saurer  
Methyl.

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,919 specif. Gewicht und 58°C. Siedepunkt. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist.

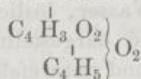
Kommt im rohen Holzgeist vor, und ist wahrscheinlich im *Aether lignosus* der Droguisten enthalten. Das essigsaure Methyl wird durch Destillation eines Gemenges von Methylalkohol, Essigsäurehydrat und Schwefelsäure, oder von Methylalkohol mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten.

Essigsaures Aethyl. Essigsäure-Aethyläther. Essigsaures Aethyloxyd. Essigäther. *Aether aceticus*.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht und 74° C. Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch, und schmeckt brennend. Der Essigäther ist brennbar, wenn rein, vollkommen neutral, und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig ist, wird er allmählich sauer. Er findet in der Medicin Anwendung.

Essig-  
saurer  
Aethyl  
(Essig-  
äther).

Man erhält den Essigäther, indem man 10 Thle. krystallisirtes essigsaures Natron mit einem Gemisch von 15 Thln. Schwefelsäurehydrat und 6 Thln. Weingeist von 80 Proc. der Destillation unterwirft, und das Destillat durch Schütteln mit Kalkmilch von mit übergegangener freier Säure und durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade von Wasser befreit. Auch durch Destillation von essigsaurem Bleioxyd, Weingeist und Schwefelsäure wird er erhalten.

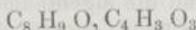
Dar-  
stellung.

Der *Spiritus acético-aethereus* oder *Liquor anodynus vegetabilis* der Pharmakopöen ist ein Gemisch von 1 Thl. Essigäther und 3 Thln. *Spiritus vini rectificatissimus*.

*Spiritus  
acético-  
aethereus.*

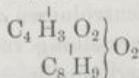
Essigsaures Butyl. Essigsäure-Butyläther. Essigsaures Butyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



oder

Nach der Typentheorie:



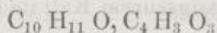
Farblose, sehr angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,884 specif. Gewicht und 114° C. Siedepunkt. Durch Kochen mit Kali wird er in essigsaures Kali und Butylalkohol zerlegt.

Essig-  
saurer  
Butyl.

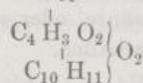
Man erhält diesen Ester durch Destillation einer Mischung von butylschwefelsaurem Kali und essigsaurem Kali, oder durch Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd auf Butyljodür.

Essigsäures Amyl. Essigsäure-Amyläther. Essigsäures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Essig-  
säures  
Amyl.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,857 specif. Gewicht und 133° C. Siedepunkt. Besitzt einen starken ätherischen Geruch nach Birnen, der besonders beim Verdünnen mit Alkohol hervortritt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Wird dargestellt durch Destillation von essigsäurem Kali, Amylalkohol und Schwefelsäure.

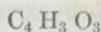
Eine alkoholische Lösung desselben kommt unter dem Namen Birnöl in den Handel, und wird in der Parfümerie angewendet.

Die alkoholische Auflösung des Essigsäure-Amyläthers, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöl oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

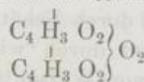
## Essigsäureanhydrid.

Wasserfreie Essigsäure.

Nach der Radicaltheorie:



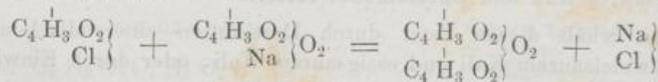
Nach der Typentheorie:

Essig-  
säure-  
anhydrid.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,073 specif. Gewicht und 137,5° C. Siedepunkt. Riecht ähnlich wie die Essigsäure, mischt sich nicht mit Wasser, wird dadurch aber allmählich in Essigsäurehydrat verwandelt. Verbindet sich nicht mit Basen, ist demnach ebenso wenig, wie die organischen Anhydride, eine Säure. Mit Ammoniak bildet es Acetamid. Mit essigsäurem Kali vereinigt es sich zu einer eigenthümlichen krystallisirten Verbindung.

Seine Dampfdichte beträgt 3,47, nach der Formel wäre demnach sein Aequivalentvolumen = 2 Volumina. Dieses und die eigenthümliche Art seiner Darstellung veranlasste die Anhänger der Typentheorie diese Formel zu verdoppeln.

Man erhält das Essigsäureanhydrid nämlich durch Einwirkung von Chloracetyl auf essigsäures Natron. Die dabei stattfindende Umsetzung versinnlicht nachstehendes Schema:



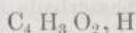
Auch durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf essigsäures Natron, oder durch Destillation von Chlorbenzoyl mit essigsäurem Natron erhält man Essigsäureanhydrid.

## Acetyl und Wasserstoff.

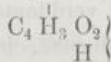
## Acetylwasserstoff. Aldehyd.

Syn. Acetylaldehyd, Weingeistaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Aldehyd oder systematisch Acetylwasserstoff ist der Hauptrepräsentant einer Classe von Verbindungen, deren allgemeine Charaktere und Merkmale bereits S. 82 auseinandergesetzt wurden. Sie stehen zu den Alkoholen und den Säuren, die wir in diesem Abschnitte abhandeln, in nächster Beziehung, indem sie durch Oxydationsmittel aus den Alkoholen durch Verlust von 2 H der letzteren entstehen, und durch Aufnahme von 2 O sehr leicht in die entsprechenden Säuren übergehen.

Der Acetylwasserstoff oder Aldehyd ist eine dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, Glottiskrampf verursachenden Geruch. Er siedet bei  $21,8^\circ C.$ , hat ein specif. Gew. von 0,801, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und verflüchtigt sich sehr rasch. Aus der Luft zieht er begierig Sauerstoff an und verwandelt sich dadurch in Essigsäure.  $C_4H_4O_2 + 2 O = C_4H_4O_4$ . Er ist brennbar und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Erwärmt man seine wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefäßes mit einem glänzenden Silberspiegel, indem der Aldehyd dem Silberoxyd den Sauerstoff entzieht. Diese Reaction theilt der Acetylwasserstoff mit den meisten übrigen Aldehyden.

Kalihydrat verwandelt den Aldehyd in einen braunen harzartigen Körper: das sogenannte Aldehydharz.

Bei Luftabschluss aufbewahrt, verwandelt er sich in mehrere isomere Modificationen (Paraldehyd, Metaldehyd, Elaldehyd).

Chlor, Brom, Schwefelwasserstoff zersetzen den Aldehyd, Salpetersäure verwandelt ihn in Essigsäure.

Mit Ammoniak und mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet er sich zu sehr interessanten krystallisirbaren Verbindungen, die sogleich näher besprochen werden sollen.

Der Aldehyd bildet sich aus Alkohol in oben erörterter Weise durch einfache Oxydation, er wird aber ausserdem durch Behandlung vieler anderer organischer Stoffe mit Oxydationsmitteln erzeugt, so aus Zucker, Milchsäure und Albuminaten. Auch durch blosses Erhitzen liefern mehrere organische Stoffe Aldehyd. Alkohol und Aether durch glühende Röhren geleitet geben Aldehyd, ebenso Milchsäure und milchsäure Salze beim Erhitzen, endlich erhält man ihn auch durch trockene Destillation eines Gemenges von essigsaurem und ameisensaurem Kalk.

Darstellung.

Eine zweckmässige Methode seiner Darstellung ist folgende: Ein Gemisch von 2 Thln. Weingeist, 2 Thln. Wasser, 3 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Braunstein wird bei guter Abkühlung der Destillation unterworfen, das Destillat zweimal über Chlorcalcium rectificirt, hierauf mit dem gleichen Volumen Aether vermischt, und trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es bildet sich Aldehydammoniak:  $C_4H_4O_2, NH_3$ , welches sich in Krystallen abscheidet. Wird diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt, so geht Aldehyd über, der durch nochmalige Rectification über Chlorealcium entwässert wird.

Verbindungen und wichtigere Umsetzungsproducte des Aldehyds.

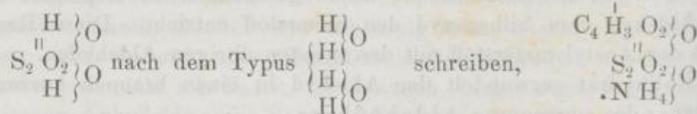
Aldehyd-Ammoniak.

Aldehyd-Ammoniak:  $C_4H_4O_2, NH_3$ .

Farblose, glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle von specifischem, empyreumatischem Geruch, zwischen  $70^\circ$  bis  $80^\circ C.$  schmelzend und bei  $100^\circ C.$  destillirend. Das Aldehydammoniak löst sich leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Lösung, weniger leicht in Alkohol, kaum in Aether. An der Luft bräunen sich die Krystalle und zersetzen sich. Ihre Lösung zersetzt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd unter Reduction des Silbers. Säuren machen daraus Aldehyd frei.

Schwefligsaures Aldehyd-ammoniak.

Leitet man in die alkoholische Lösung schweflige Säure, so bildet sich saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak:  $C_4H_4O_2, NH_3, 2SO_2$ , dessen Formel, wenn wir die Formel der schwefligen Säure typisch



geschrieben werden könnte. Das schwefligsaure Aldehydammoniak bildet kleine in Wasser leicht lösliche Nadeln, und entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure, mit Kalk erhitzt Bimethylanin. Das schwefligsaure Aldehydammoniak ist isomer mit Taurin.

Das Aldehyd-Ammoniak liefert bei der Einwirkung verschiedener Agentien mehrere interessante Producte.

Behandelt man das Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man das

Thialdin

Thialdin:  $C_{12}H_{13}NS_4$ .

Die Einwirkung lässt sich in folgender Formelgleichung ausdrücken:  
 $3(C_4H_4O_2, NH_3) + 6HS = C_{12}H_{13}NS_4 + 2NH_4S + 6HO.$

Das Thialdin: farblose, glänzende, bei  $43^\circ C.$  schmelzende Krystalle von unangenehmem Geruch, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether

leicht löslich; es ist eine organische Base, und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, zerfällt es in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak erhält man ein dem Thialdin in allen Beziehungen analoges Selenaldin; — durch Behandlung des Aldehyd-Ammoniaks endlich mit Kohlenstoff bildet das Carbothialdin:  $C_{10}H_{10}N_2S_4$ , ebenfalls eine krystallisirte Verbindung von schwach basischem Charakter.

Carbo-  
thialdin.

Lässt man endlich Cyanwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so erhält man je nach dem Modus der Einwirkung zwei Körper, nämlich entweder Alanin, von dem weiter unten die Rede sein wird, oder Hydrocyanaldin:  $C_{18}H_{12}N_4$ , farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Säuren Blausäure, mit Alkalien Ammoniak entwickeln.

## Acetyl- und Alkoholradicale.

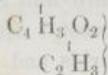
## Aceton.

Syn. Acetyl-Methylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Aceton ist der Repräsentant der sogenannten Ketone, eine Gruppe organischer Verbindungen, deren allgemeiner Charakter bereits S. 82 erörtert wurde.

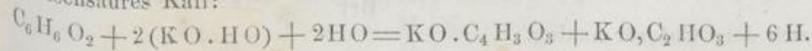
Aceton.

Wie obige Formel zeigt, kann es als Aldehyd betrachtet werden, in welchem der typische Wasserstoff durch Methyl vertreten ist.

Das Aceton ist ein dünnflüssiges, wasserklares Liquidum von erfrischend angenehmem Geruch, 0,814 specif. Gew. und 56° C. Siedepunkt. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und ist brennbar. An der Luft und durch Einwirkung von Alkalien verdichtet es sich zu einem Harze, mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen, und verhält sich überhaupt dem Aldehyd vielfach analog. Das Aceton ist endlich, ähnlich dem Weingeist, ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe, wie Harze, Farbstoffe u. a. m.

Eigen-  
schaften.

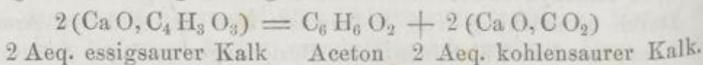
Mit Kalikalk geglüht, verwandelt sich das Aceton in essigsaures und weinsäurehaltiges Kali:

Man erhält  
das Ace-  
ton durch  
trockene  
Destilla-  
tion der  
essigsau-  
ren Salze.

Das Aceton erhält man durch trockene Destillation der essigsauren Salze, namentlich des Kalk-, Bittererde-, Baryt- oder Bleisalzes, und

220 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates mit Berücksichtigung des Siedepunktes. Die Bildung des Acetons erfolgt hierbei nach folgender Formelgleichung:



Das Aceton bildet sich ausserdem bei der trockenen Destillation des Zuckers, Holzes (es ist im rohen Holzgeist enthalten), der Weinsäure, Citronensäure und anderer stickstofffreier Stoffe mehr.

Von einigen Zersetzungsproducten des Acetons wird weiter unten die Rede sein.

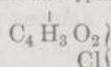
Acetyl und Salzbildner.

Acetylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

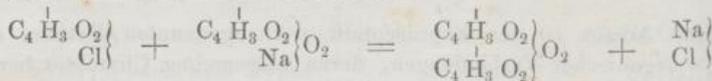


Chlor-  
acetyl.

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,125 specif. Gew. und 55° C. Siedepunkt. Raucht schwach an der Luft, riecht erstickend, reizt zum Husten und Thränen, sinkt im Wasser unter, setzt sich aber damit bald in Essigsäure und Salzsäure um.

Dient zur  
Darstellung des  
Essig-  
säurean-  
hydrids  
und des  
Acet-  
amids.

Das Chloracetyl ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Essigsäureanhydrids und des Acetamids:



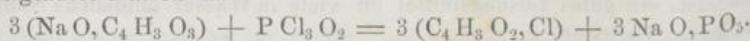
Ferner



Das Acetylchlorür entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essigsäure:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{PCl}_5 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{Cl} + \text{PCl}_3\text{O}_2 + \text{HCl}$ .

Es wird daher bei diesem Prozesse ausser Chloracetyl noch Phosphoroxchlorid und Salzsäure gebildet.

Besser stellt man es durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf essigsäures Natron dar.



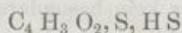
Brom-  
acetyl.

Auch ein Acetylbromür  $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\underset{\text{Br}}{\text{H}_3\text{O}_2}}$  ist dargestellt. Es verhält sich dem Chlorür analog.

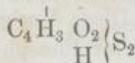
## Acetyl und Schwefel.

## Thiacetsäure.

Nach der Radicaltheorie:



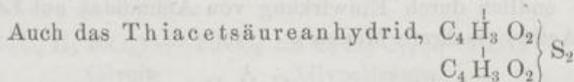
Nach der Typentheorie:



Farblose, bei etwa 93° C. siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnernden Geruch. Thiacet-  
säure.

Gibt mit Metallen Salze, von welchen das Bleisalz  $C_4 H_3 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ Pb \end{array} \right\} S_2$  in Wasser und Alkohol löslich ist. Von Salpetersäure wird die Thiacetsäure unter Explosion zersetzt.

Man erhält die Thiacetsäure bei der Behandlung der concentrirten Essigsäure mit dreifach- oder fünffach Schwefel-Phosphor.



und Thiacetsäure-Aethyläther,  $C_4 H_3 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ C_4 H_5 \end{array} \right\} S_2$  sind dargestellt.

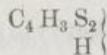
## Sulfaldehyd.

Syn. Acetylmercaptan.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

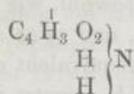


Diese noch wenig studirte Verbindung erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd. Sie kann nach obiger Formel betrachtet werden als Aldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sulf-  
aldehyd.

Sie stellt weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die sehr flüchtig sind, und bei 45° C. zu sublimiren anfangen. Mit salpetersaurem Silberoxyd geht das Sulfaldehyd eine Verbindung ein, die krystallisirbar ist.

## Ammoniakderivate des Acetyls.

Acetamid:



Das Acetamid stellt farblose, lange Krystallnadeln dar, welche bei Acetamid.

222 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

79° C. schmelzen, und bei 221° C. sieden. In Wasser und Alkohol ist das Acetamid sehr leicht löslich, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak.

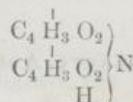
Das Acetamid kann sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen. Diese Verbindungen haben aber kein besonderes Interesse. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, geht das Acetamid in Cyanmethyl: Acetonitril, über. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorür bildet sich eine Verbindung von Cyanmethyl mit Phosphorchlorür:  $C_2 N, C_2 H_3 . P Cl_3$ .

Bildung desselben.

Man erhält das Acetamid durch Erhitzen von essigsaurem Ammoniak, wobei, was über 190° C. übergeht, schon fast reines Acetamid ist; — ferner durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in absoluten Eisessig unter guter Abkühlung und nachheriger Destillation, — durch Destillation eines Gemenges von gleichen Aequivalenten essigsauren Natrons und Salmiak; — endlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther: essigsaures Aethyl (mehrere Monate).

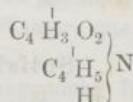
Diacetamid.

Auch ein Diacetamid



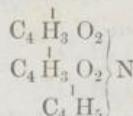
Aethylacetamid.

ein Aethylacetamid



Aethyl-diacetamid.

und ein Aethyl-diacetamid



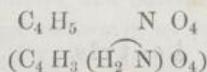
sind dargestellt;

ebenso ein Phenylacetamid, dessen bei den Phenylverbindungen Erwähnung geschehen wird.

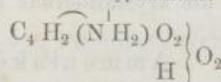
Acetylamidosäure.

Syn. Amidoessigsäure, Acetaminsäure, Glycocoll, Leimzucker, Glycin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Acethylamidosäure (Glycin) ist eine Amidosäure nach Bildungsweise und Verhalten.

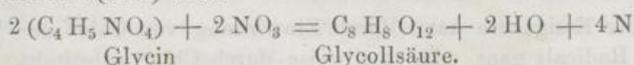
Der Leimzucker, auch wohl Glycocoll oder Glycin genannt, kann nach seiner Bildungsweise ebensowohl, wie auch nach seinem chemischen Verhalten als eine Amidosäure, und zwar als Essigsäure betrachtet werden, in der im Radicale ein Aequivalent nichttypischen Wasserstoffes durch die Atomgruppe Amid  $NH_2$  ersetzt ist.

Durch den Eintritt des Amids an die Stelle von nichttypischem

Wasserstoff wird der Charakter der Säure derart abgeschwächt, dass zwar die Haupteigenschaften einer Säure insofern noch vorhanden sind, als die Amidosäure sich mit Metalloxyden zu Salzen vereinigt, aber anderseits dieselbe sich gegen Säuren als Base verhält, sonach einen ähnlichen zwischlächtigen Charakter zeigt, wie das Wasser, die Thonerde und andere auf der Gränzscheide zwischen Säure und Basis stehende anorganische Verbindungen.

Das Glycocoll oder Glycin bildet grosse farblose durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems, die luftbeständig sind, deutlich süß schmecken (daher der Name Leimzucker), bei  $178^\circ C$ . schmelzen, und sich in höherer Temperatur zersetzen. Das Glycin ist in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich aber in Aether und absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt keine Einwirkung auf Pflanzenpapiere und geht, mit Hefe versetzt, nicht in Gährung über.

Wird das Glycin mit salpetriger Säure behandelt, so geht es in Glycollsäure (s. d.) über:



Mit wasserfreiem Baryt erhitzt, liefert es Methylamin und Ammoniak:  $C_4H_5NO_4 + 2BaO = 2(BaO, CO_2) + C_2H_5N$ . Mit Kalihydrat erhitzt, gibt es Ammoniak aus, der Rückstand enthält Cyankalium und oxalsaures Kali. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure verwandelt es sich in Kohlensäure und Cyanwasserstoff. Das Glycin verbindet sich mit Metalloxyden, mit Säuren und mit Salzen.

Typisch aufgefasst haben seine Verbindungen mit Metalloxyden die Formel:  $C_4H_2(H_2N) \begin{matrix} O_2 \\ M \end{matrix} O_2$ , worin  $M$  ein beliebiges Metall bedeutet.

In den Verbindungen mit Salzen ist auf 1 Aeq. Glycin gewöhnlich 1 Aeq. des Salzes enthalten.

Die Verbindungen mit Metalloxyden: die Salze der Acetylamidosäure, sind leicht löslich und krystallisirbar. Das Kupfersalz krystallisirt in tiefblauen Nadeln. Auch das Silber- und Quecksilbersalz sind krystallisirbar.

Von den Verbindungen des Glycins mit Säuren sind die salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure dargestellt. Sie sind ebenfalls leicht löslich und krystallisirbar. Dasselbe gilt von den Verbindungen des Glycins mit Salzen.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycin tritt bei mannigfachen Zersetzungs Vorgängen thierischer Materien als wesentliches Product auf, so bei der Zersetzung des Leims durch Mineralsäuren und Alkalien, des Badeschwamms (Spongins) mit Schwefelsäure, bei der Zersetzung der Hippursäure, der Glykocholsäure (ein wesentlicher Bestandtheil der Galle) und der Salicylursäure. Als solches ist es im thierischen Organismus noch nicht aufgefunden.

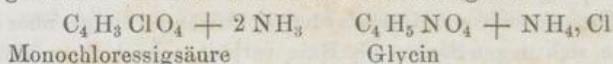
Durch salpetrige Säure wird es in Glycollsäure übergeführt. Mit Baryt erhitzt liefert es Methylamin.

Verbindungen mit Metalloxyden, Säuren und Salzen.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Künstliche Darstellung des Glycins.

Das Glycin lässt sich künstlich darstellen, und zwar durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:



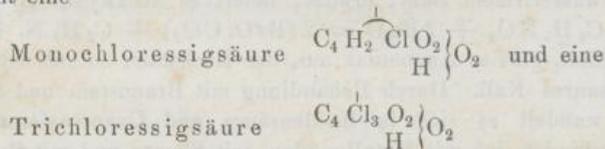
und ebenso durch Behandlung von Bromessigsäure mit Ammoniak.

Am einfachsten erhält man das Glycin durch Kochen der Hippursäure mit Salzsäure, wobei sich Benzoësäure ausscheidet, während salzsaures Glycin gelöst bleibt. Nach Abscheidung der Benzoësäure verdunstet man das Filtrat, und zerlegt das gereinigte salzsaure Glycin durch Ammoniak, unter Zusatz von absolutem Alkohol, wobei das reine Glycin als darin unlöslich herausfällt.

### Gechlorte und gebromte Derivate der Acetylverbindungen.

In der Essigsäure kann durch Einwirkung von Chlor der Wasserstoff des Radicals ganz oder theilweise durch Chlor substituirt werden. Man kennt eine

Mono-chlor- und Trichlor-essigsäure.



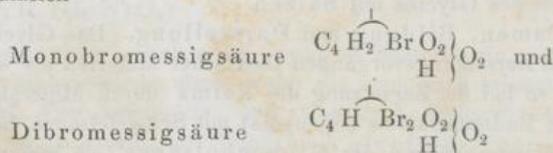
Erstere erhält man ebenso wie letztere durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Lichte, und beide sind krystallisirbar und krystallisiren in rhombischen Tafeln und Rhomboëdern, sind starke Säuren, wirken ätzend, sind sehr leicht löslich in Wasser und verbinden sich mit Basen zu leicht löslichen und krystallisirbaren Salzen.

Durch Kaliumamalgam kann den gechlorten Essigsäuren das Chlor wieder entzogen werden, wobei sie wieder in gewöhnliche Essigsäure übergehen, ebenso auch durch Zink.

Mit Ammoniak setzt sich die Monochloressigsäure in Acetylamidensäure und Ammoniak um, und es beruht auf diesem Verhalten eine Methode der künstlichen Darstellung des Glycins (s. oben).

Mono-brom- und Dibrom-essigsäure.

Ganz ähnlich wie die gechlorten Essigsäuren verhalten sich die gebromten, nämlich



erstere krystallisirt in Rhomboëdern, letztere ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit.

Man erhält sie durch Einwirkung von Brom auf Essigsäure bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren.

Die Monobromessigsäure mit Ammoniak behandelt, gibt Glycin und Bromammonium (s. oben).

Durch die Einwirkung von Chlorgas auf absoluten Alkohol, auf Aldehyd, auf Stärke und Zucker bildet sich eine chlorhaltige Substanz, das Chloral, welche als

Trichloraldehyd C<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> } betrachtet werden kann, es ist  
H }

Chloral  
oder Tri-  
chloralde-  
hyd.

eine farblose bewegliche Flüssigkeit von durchdringend unangenehm, die Nerven angreifendem Geruch und caustischem Geschmack, 1,502 specif. Gewicht und 94° C. Siedepunkt. Macht Papier vorübergehend durchscheinend, mischt sich mit Wasser, verbindet sich aber mit wenig Wasser zu einem krystallinischen Hydrat: C<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>H O<sub>2</sub>, 2 HO. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Chloral in eine unlösliche Modification, welche durch Erhitzen auf 180° C. wieder in gewöhnliches Chloral übergeht.

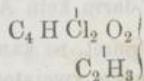
Salpetersäure verwandelt das Trichloraldehyd in Trichloressigsäure, Kali in ameisensaures Kali und Chloroform.

Auch ein Tribromaldehyd ist dargestellt.

Bromal.

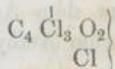
Von gechlorten Substitutionsproducten der Acetylreihe sind ferner dargestellt:

Zweifach gechlortes Aceton



Gechlortes  
Aceton,  
Trichlor-  
acetyl-  
chlorür.

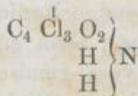
Dreifach gechlortes Acetylchlorür  
(Trichloracetylchlorür)



entsteht beim Erhitzen der gechlorten Aethyläther.

Endlich ein

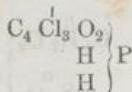
Trichloracetamid



Trichlor-  
acetamid  
und -Phos-  
phid.

und ein

Trichloracetylphosphid



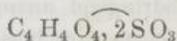
Derivate der Acetylverbindungen unter der Einwirkung der Schwefelsäure.

Die wichtigeren sind folgende:

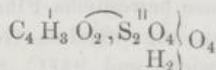
Sulfoessigsäure.

Syn. Essigschwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



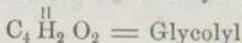
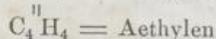
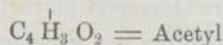
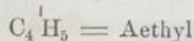
Sulfo-  
essigsäure.

Diese, wie obige Formeln lehren, zweibasische Säure, entsteht beim gelinden Erwärmen eines Gemisches von Eisessig und Schwefelsäureanhydrid. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt, und erhält so das Barytsalz der Säure, aus dem man durch Schwefelsäure die Sulfoessigsäure abscheidet.

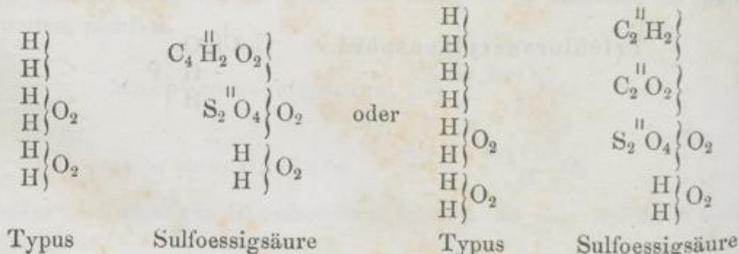
Beim Verdunsten im luftverdünnten Raum krystallisirt sie in zerfliesslichen Nadeln, die bei 62° C. schmelzen, und sich bei 160° C. zersetzen. Ihre Salze sind krystallisirbar.

Ansichten  
über ihre  
Constitu-  
tion.

Die Sulfoessigsäure ist ein Analogon der Isäthionsäure. So wie man die rationelle Formel der Isäthionsäure in der Art deuten kann, dass man darin kein Aethyl, sondern das zweiatomige Radical Aethylen  $C_4 \overset{||}{H}_4$  annimmt, so kann man auch in der Sulfoessigsäure das dem Acetyl entsprechende zweiatomige Säureradical Glycolyl  $C_4 H_2 O_2$  annehmen, welches zu dem Acetyl genau in derselben Beziehung steht, wie das Aethylen zum Aethyl:

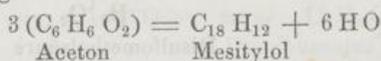


Beide einatomige Radicale gehen unter Verlust von 1 Aeq. H in zweiatomige über. Dem entsprechend leitet Kekulé die Formel der Sulfoessigsäure vom gemischten Typus Wasserstoff-Wasser secundäre Form in nachstehender Weise ab:



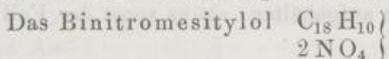
Wird Aceton mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so geht es zuerst in einen Mesityloxyd genannten Körper von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O oder C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> über, allmählich aber wird dem Aceton sämtlicher Sauerstoff entzogen, und es ist in einen Kohlenwasserstoff, das Mesitylen oder Mesityl, verwandelt.

Das Mesityl C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> ist eine farblose, leichte, bei 102° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Seine Bildung aus dem Aceton erfolgt nach der Gleichung:

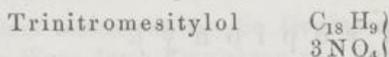


Mesityloxyd und Mesityl.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure entstehen aus dem Mesityl mehrere Substitutionsproducte, worunter die nitrirten eine besondere Erwähnung verdienen.

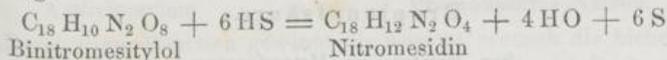


Bi- und Trinitromesityl.



gehen nämlich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Nitromesidin C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> über, eine in gelben Nadeln krystallisirende Base, die mit Säuren Salze bildet. Die Einwirkung geschieht bei der Anwendung von Binitromesityl nach folgender Formelgleichung:

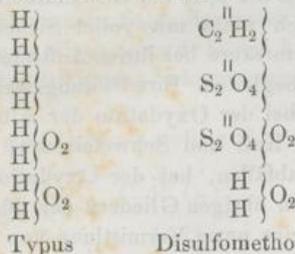
Nitromesidin.



Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Acetamid erhält man eine schwefelhaltige Säure: die Disulfometholsäure, eine zweibasische Säure, deren empirische Formel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ist, über deren rationellste Formel aber noch Zweifel herrschen. Da bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetamid auch Sulfoessigsäure gebildet wird, so könnte man die Disulfometholsäure als Sulfoessigsäure betrachten, welche Kohlen-säure verloren, und eine gleiche Anzahl von Aequivalenten wasserfreier Schwefelsäure aufgenommen hat. In der That lässt sich auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfoessigsäure Disulfometholsäure mit Leichtigkeit gewinnen.

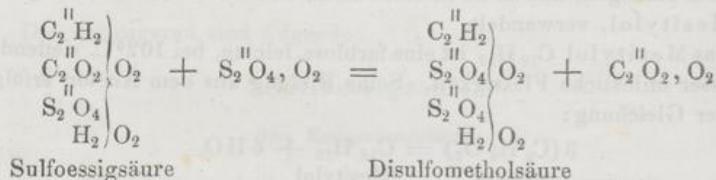
Disulfometholsäure.

Nach der Ansicht von Kekulé wäre die Disulfometholsäure:



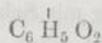
Theoretische Betrachtungen über ihre Constitution.

228 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc. und der Uebergang von Sulfoessigsäure in Disulfometholsäure würde durch Austausch des zweiatomigen Radicals  $S_2''O_4$  gegen das zweiatomige Radical Carbonyl  $C_2''O_2$  erfolgen:



So wenig praktisches Interesse bisher alle diese Verbindungen darbieten, so haben wir doch, um die neueren Ansichten über die gemischten Typen darzulegen, uns bei diesen conjecturalen theoretischen Auseinandersetzungen länger aufgehalten, als es sonst der Fall wäre.

### P r o p i o n y l.

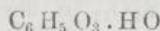


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind nachstehende:

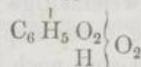
#### P r o p i o n y l s ä u r e.

Syn. Propionsäure, Metacetonsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Propion-  
säure.

Die Propionsäure ist eine wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, bei 138°—140° C. siedet, und bei 25° C. ein specifisches Gewicht von 0,991 zeigt. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Phosphorsäure oder Chlorcalcium als ölige Schicht abgeschieden.

Bildung.

Die Propionsäure ist bis jetzt als Bestandtheil pflanzlicher oder thierischer Organismen noch nicht mit voller Sicherheit aufgefunden, sie scheint übrigens die Buttersäure bei ihrem Auftreten in thierischen Säften und Mineralwässern zu begleiten. Ihre Bildungsweisen sind sehr mannigfaltig. Sie bildet sich bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, bei der Gährung von Weizenkleie und Lederabfällen, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen Gliedern der flüchtigen Fettsäuren, bei der Gährung des Glycerins unter Vermittlung von Hefe, beim Schmelzen



230 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.  
schwimmendes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, siedet bei 100° C.  
Wird bei der Destillation von propionsauren Salzen mit Weingeist und  
Schwefelsäure erhalten. Durch wässriges Ammoniak wird dieser Ester  
nach längerer Zeit in Propionamid verwandelt.

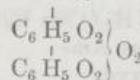
Propionsaures Amyl  $\left. \begin{array}{l} C_6 H_5 O_2 \\ C_{10} H_{11} \end{array} \right\} O_2$  nach Ananas riechende, in  
Wasser wenig lösliche, bei ungefähr 155° C. siedende Flüssigkeit. Wird  
bei der Destillation eines Gemenges von amylschwefelsaurem- und propi-  
onsaurem Kali erhalten.

#### Propionsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



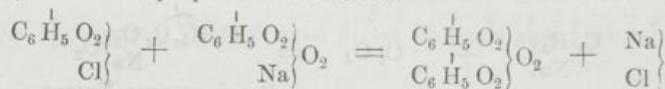
Nach der Typentheorie:



Propion-  
säurean-  
hydrid

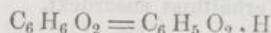
Farblose, mit Wasser nicht mischbare, unangenehm riechende Flüssig-  
keit, bei 165° C. siedend.

Entsteht bei der Einwirkung von Propionylchlorür oder von Phos-  
phoroxchlorid auf propionsaures Natron:

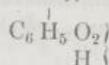


#### Propionylwasserstoff, Propylaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Propyl-  
aldehyd.

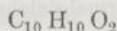
Der Aldehyd der Propionsäure soll sich unter den Oxydationsproducten  
der eiweissartigen Körper oder Albuminate unter der Einwirkung von  
Braunstein und Schwefelsäure finden. Er ist noch sehr wenig studirt, so  
wie er bisher auf obige Weise gewonnen wurde, stellt er eine angenehm  
ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die bei etwa 55° C. siedet, und an  
der Luft, namentlich in Berührung mit Platinschwarz, unter Sauerstoffauf-  
nahme in Propionsäure übergeht, und sich auch in den übrigen Punkten  
den Aldehyden analog verhält. Nach neueren Versuchen scheint es aber,  
dass der als Propylaldehyd angenommene Körper Aceton gewesen sei.

Propylal. Das bei der trockenen Destillation einiger propionsaurer Salze neben  
auch nur eine Modification desselben.

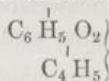
Propionon.

Syn. Propion, Propionylketon, Propionyläthylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Keton der Propionsäure wird bei der trockenen Destillation von propionsaurem Baryt als eine bewegliche farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die unlöslich in Wasser ist, und bei 100° C. siedet. Geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Propionsäure über. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelverbindungen.

Propionon.

Das

Propionylchlorür  $C_6 H_5 O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Cl \end{array} \right\}$  ist noch wenig gekannt, ebenso das

Propionylchlorür.

Propionylamid  $C_6 H_5 O_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} N$

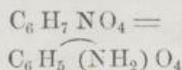
Propionylamid.

Man erhält letztere Verbindung durch langandauernde Einwirkung von Ammoniak auf propionsaures Aethyl, wobei dieses sich in eine blättrig krystallinische, unter 100° C. schmelzende, und wenig über 100° C. sublimirende Masse: eben das Propionylamid, verwandelt. Phosphorsäureanhydrid verwandelt es in Propionitril oder Cyanäthyl.

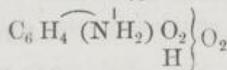
Propionylamidosäure.

Syn. Amidopropionsäure, Propiaminsäure, Alanin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

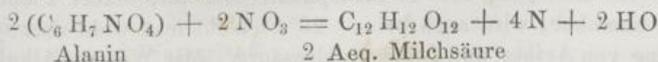


Harte, büschelförmig vereinigte Nadeln, löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Die Lösung schmeckt süß und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Erhitzt zersetzt sie sich, und liefert bei der trockenen Destillation Kohlensäure und Aethylamin = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Durch concentrirte Kalilauge wird sie in Ammoniak, Wasserstoff, essigsäures Kali und Cyankalium zersetzt. Durch salpetrige Säure wird sie in Milchsäure verwandelt:

Propionylamidosäure, Alanin

geht durch Erhitzen in Aethylamin und Kohlensäure,

durch salpetrige Säure in Milchsäure über.



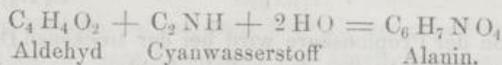
Alanin

2 Aeq. Milchsäure

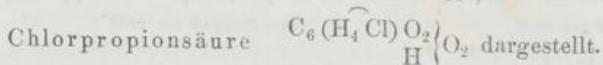
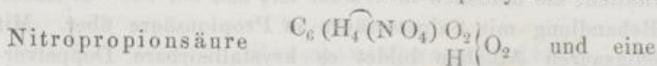
Das Alanin verbindet sich analog dem Glycin mit Säuren, Basen und Salzen. Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich, und krystallisirbar.

Das Alanin wird aus Aldehyd-Ammoniak und Cyanwasserstoff unter Mitwirkung von Salzsäure erhalten.

Das Alanin ist in der Natur noch nicht aufgefunden. Man erhält es durch Kochen und Eindampfen einer Mischung von Aldehyd-Ammoniak und Cyanwasserstoff mit Salzsäure. Das salzsaure Alanin wird durch Behandlung mit Bleioxydhydrat in Alanin-Bleioxyd, und dieses durch Schwefelwasserstoff in reines Alanin übergeführt. Die Bildung des Alanins wird durch nachstehende Formelgleichung anschaulich gemacht:

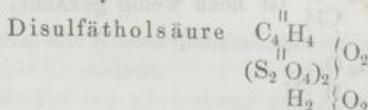


Von Substitutionsderivaten der Propionylreihe ist eine



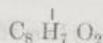
Von den Sulfuryderivaten die

Disulf-  
äthol-  
säure.



welche der Disulfometholsäure homolog ist, und durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Propionamid dargestellt wird.

### Butyryl.

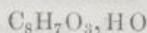


Von den Verbindungen dieses Säureradicals erwähnen wir folgende:

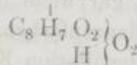
#### Butyrylsäure.

Syn. Buttersäure.

Nach der Radicaltheorie:



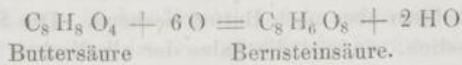
Nach der Typentheorie:



Butter-  
säure.

Die Buttersäure ist eine ölartige farblose, penetrant nach ranziger Butter riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit von 0,97 specif. Gew. und 157° C. Siedepunkt. Ist mit blauer Flamme als Dampf brennbar, wird auch bei - 20° C. nicht fest, wohl aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgetrennt.

Durch andauerndes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in die ihr entsprechende zweibasische Säure: Bernsteinsäure, verwandelt:



Die Buttersäure ist als Bestandtheil des thierischen Organismus theils frei, theils an Basen gebunden aufgefunden, so findet sie sich frei im Schweisse, zuweilen in den Magencontentis, und in dem übelriechenden Safte, welchen viele Laufkäfer: Arten der Gattung *Carabus*, wenn man sie reizt, aus einer am After liegenden Drüse ejaculiren. Als Glycerid ist die Buttersäure ein Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird, und an Basen gebunden, hat man sie im Harn und Blute, in den Flüssigkeiten des Fleisches und vieler Drüsen nachgewiesen. Die Buttersäure findet sich ferner in reichlicher Menge im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*), den Früchten des Seifenbaumes, in den sauren Gurken, dem Sauerkraut, ist auch in geringer Menge als Bestandtheil einiger Mineralquellen nachgewiesen, und entsteht überhaupt bei verschiedenen Gährungsprocessen, aus Zucker, Stärke, milchsauren Salzen, bei der trockenen Destillation des Tabaks, (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabaksaftes), bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, der Fäulniss dieser Stoffe, so wie des Leims, Leders, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, und auf andere Weise mehr.

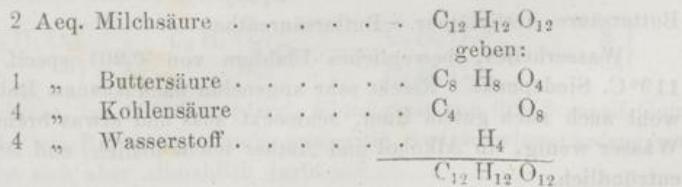
Bildung und Vorkommen.

In reichlichster Menge erhält man die Buttersäure aus Johannisbrod, welches man fein zerstoßen und mit Wasser angerührt, bei etwa 20° bis 30° C. unter Zusatz von faulem Käse und allmählicher Neutralisation der gebildeten Säure durch Kreide gähren lässt. Die gegohrene, buttersauren Kalk enthaltende Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, und die übergegangene Säure durch wiederholtes Binden an Natron, Destillation des Natronsalzes mit Schwefelsäure, schliesslich Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates unter Beachtung des Siedepunktes rein erhalten.

Darstellung.

In ähnlicher Weise erhält man Buttersäure aus Zucker, indem man denselben mit Kreide, faulem Käse und Wasser gähren lässt. Es wird hierbei zuerst Milchsäure gebildet, die ihrerseits durch die Buttersäuregährung in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird:

Buttersäuregährung.



## Buttersaure Salze.

Butter-  
saure  
Salze.

Die buttersauren Salze sind krystallisirbar, in trockenem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Salze der Alkalien sind zerfliesslich, sie und die Salze der alkalischen Erden zerfallen bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron. Alle Salze der Buttersäure sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Butter-  
saurer  
Baryt.

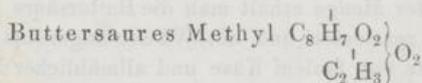
Der buttersaure Baryt  $C_8H_7O_2\left\{ \begin{array}{l} \\ Ba \end{array} \right\} O_2$  krystallisirt mit 2 oder 3 Aequivalenten Krystallwasser in perlglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Butter-  
saurer  
Silberoxyd.  
Butter-  
essigsäure.

Das buttersaure Silberoxyd  $C_8H_7O_2\left\{ \begin{array}{l} \\ Ag \end{array} \right\} O_2$  stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende Blättchen dar. Buttersaure und essigsäure Salze vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu gleichen Aequivalenten zu den butteressigsäuren Salzen, die den propionsäuren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure angenommen.

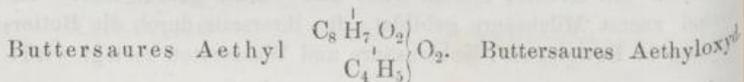
Ester des  
Butyryls.

## Zusammengesetzte Aether des Butyryls.

Butter-  
saurer  
Methyl.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,029 specif. Gew. und 102° C. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem angenehmen Geruch, in Wasser wenig löslich.

Das sich erhitzende Gemisch von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure zerfällt sogleich in zwei Schichten, wovon die obere Buttersäure-Methyläther ist. Sie wird abgenommen, für sich destillirt, und durch Entwässern und Rectificiren gereinigt.

Butter-  
saurer  
Aethyl.

Buttersäure-Aethyläther. Buttersäureäther.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0,901 specif. Gew. und 119° C. Siedepunkt. Riecht sehr angenehm nach Ananas, Reinetten, oder wohl auch nach gutem Rum, schmeckt süß und etwas brennend, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, und ist sehr leicht entzündlich.

Durch längere Einwirkung von Ammoniak geht es in Butyramid über

Der Buttersäureäther wird vielfach angewendet. Er dient zum Aromatisiren schlechter Rumsorten, und zur Bereitung eines künstlichen Rums. Unter dem Namen Ananas-Oel (*pine apple oil*) kommt in neuerer Zeit eine Essenz in den Handel, welche nichts wie mit Weingeist verdünnter Buttersäureäther ist. Sie wird in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confituren, und in England zur Bereitung eines limonadeartigen Getränkes, des *pine apple ale* angewendet. Es ist möglich, dass der Geruch alten edlen Rums, das Bouquet gewisser Bordeauxweine, vielleicht auch das Arom einiger Obstarten von geringen Mengen Buttersäureäthers herrührt.

Ist mit Weingeist verdünnt das Ananasöl, *pine apple oil* des Handels.

Man erhält den Buttersäureäther beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäurehydrat; der Aether scheidet sich sogleich ab, und wird durch Waschen mit Wasser, und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Im Grossen, zur Anwendung in der Industrie stellt man den Buttersäureäther dar, indem man Butter mit Kali verseift, die erhaltene Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme löst, mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und destillirt. Das Destillat wird wie oben gereinigt. Der so dargestellte Aether enthält wahrscheinlich noch Capron-, Caprin- und Caprylsäureäther, die aber ebenfalls wohlriechend sind, und daher die Anwendung nicht beeinträchtigen.

Darstellung.

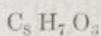
Buttersaures Amyl  $\left. \begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\} O_2$  ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei 176° C. siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Buttersaures Amyl.

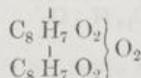
Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Buttersäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:

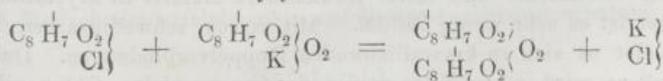


Nach der Typentheorie:



Das Buttersäureanhydrid erhält man sehr leicht bei der Behandlung von buttersaurem Kali mit Butyrylchlorür:

Buttersäureanhydrid.

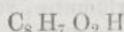


als eine farblose, bei 190° C. siedende Flüssigkeit von 0,978 specif. Gew. Riecht nicht wie Buttersäure, mehr ätherartig, und schwimmt anfangs auf Wasser, löst sich aber allmählich darin auf.

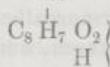
## Butyrylwasserstoff.

Syn. Butyraldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Butyr-  
aldehyd.

Aetherisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, zwischen 68° bis 76° C. siedend, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft rasch zu Buttersäure oxydirt, namentlich bei Gegenwart von Platinschwarz, aus Silberlösungen Silber reducirend, mit Kali verharzend. Mit Ammoniak verbindet sich der Butyraldehyd zu einer weissen Krystallmasse von

Butyr-  
aldehyd-  
Ammo-  
niak.

Butyraldehyd-Ammoniak:  $C_8 H_8 O_2 \cdot NH_3 + 10 aq.$ , das in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist, in der Wärme schmilzt, sich verflüchtigt, und in weingeistiger Lösung sich gegen Schwefelwasserstoff dem Acetylaldehyd analog verhält (Butyraldin).

Das Butyraldehyd wurde bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure neben vielen anderen Producten gewonnen, und bildet sich in geringer Menge auch bei der Behandlung des Leucias mit Bleisuperoxyd.

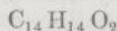
Butyral.

Bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks bildet sich neben Butyron und anderen Producten das mit dem Butyraldehyd isomere Butyral. Es verhält sich vollkommen als ein Aldehyd, und unterscheidet sich von dem bei der Oxydation der Albuminate erhaltenen Aldehyd nur durch einen höheren Siedpunkt; auch soll es sich mit Ammoniak nicht verbinden, wohl aber mit sauren schwefligsauren Alkalien.

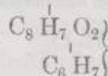
## Butyron.

Syn. Butyryl-Keton, Butyryl-Propylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



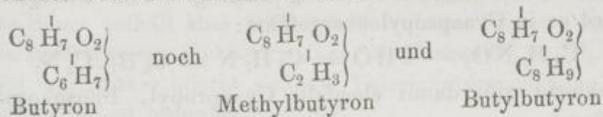
Butyron.

Farbloses Fluidum von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, bei 144° C. siedend, von 0,83 specif. Gew. In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrt es krystallinisch. In Wasser ist es sehr wenig löslich. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Durch Salpetersäure wird es in Nitropropionsäure verwandelt. Chlor gibt damit mehrere Substitutionsproducte.

Gemischte  
Acetone.

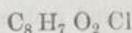
Man erhält das Butyron bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks neben Butyral und anderen Producten, welche sogenannte gemischte Acetone darstellen. Acetone nämlich, in welchen das den typischen Wasserstoff ersetzende Alkoholradical ein anderes ist, wie das dem

eigentlichen Aceton entsprechende. So erhält man bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks neben

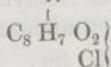


Butyrylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Erhält man durch Destillation von Phosphoroxchlorid oder Phosphorchlorid mit buttersaurem Natron: Butyrylchlorür.

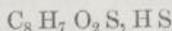
$3(NaO \cdot C_8H_7O_2) + PCl_3O_2 = 3(C_8H_7O_2, Cl) + 3NaO, PO_5$   
als eine schwere, an der Luft rauchende, nach Salzsäure und Buttersäure riechende Flüssigkeit, die bei 95°C. siedet, und durch Wasser sogleich in Buttersäure und Salzsäure zerlegt wird.

Das Butyrylchlorür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der wasserfreien Buttersäure.

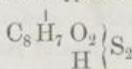
Thiobutyrylsäure.

Syn. Schwefelbuttersäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

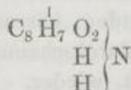


Farblose Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruch, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, bei etwa 130°C. siedend. Löst ebenso wie die Thiocetsäure Schwefel auf, und färbt sich damit gelblich. Gibt mit Metallen die thiobutyrylsauren Salze. Thiobutyrylsäure.

Das thiobutyrylsaure Blei:  $C_8H_7H_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Pb \\ S_2 \end{array} \right.$  ist in Wasser löslich und krystallisirt in Blättchen.

Die Thiobutyrylsäure wird analog der Thiocetsäure durch Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Buttersäurehydrat erhalten.

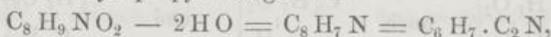
Butyramid.



Farblose Krystallblätter von süßem, hintennach bitterlichem Ge- Butyramid.

238 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-

schmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Das Butyramid schmilzt bei 115° C., und ist ohne Zersetzung flüchtig. Von Phosphorsäureanhydrid wird es in Cyanpropyl übergeführt:



Phosphorchlorid gibt damit ebenfalls Cyanpropyl, Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Das Butyramid gibt mit Quecksilber eine krystallisirende Verbindung.

Das Butyramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf buttersaures Aethyl.

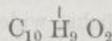
Von Substitutionsderivaten der Butyrylreihe sind mehrere chlorhaltige dargestellt. So

Substitutions-  
derivate  
des  
Butyryls.

Bichlorbuttersäure	$C_8H_5 \begin{matrix}   \\ Cl_2 \\   \\ H \end{matrix} O_2 \} O_2$
Tetrachlorbuttersäure	$C_8H_3 \begin{matrix}   \\ Cl_4 \\   \\ H \end{matrix} O_2 \} O_2$
Chlorbutyral	$C_8H_6 \begin{matrix}   \\ Cl \\   \\ H \end{matrix} O_2 \}$
Bichlorbutyral	$C_8H_5 \begin{matrix}   \\ Cl_2 \\   \\ H \end{matrix} O_2 \}$
Tetrachlorbutyral	$C_8H_3 \begin{matrix}   \\ Cl_4 \\   \\ H \end{matrix} O_2 \}$

Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

## Valeryl.

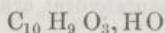


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

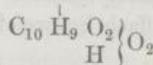
### Valerylsäure.

Syn. Valeriansäure, Baldriansäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Valeriansäure.

Die Valeriansäure ist eine dünne, farblose ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem käseartigem Geruch und scharfem Geschmack. Papier macht sie durchscheinend, die Flecken verschwinden aber beim Liegen an der Luft wieder. Die Baldriansäure siedet bei 175° C., und hat ein specifisches Gewicht von 0,96, sie schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Sie bedarf nämlich

30 The  
scheidet  
geschütte  
eigentic  
Mit Alko  
nüssen.

Die  
Die  
officinalis  
nam opu  
n. s. w.,  
ceps, und  
sind ähnl  
thümlich  
alkohols,  
übergeht  
Oxydation  
Oelsäure  
der Reih  
Schmelz  
drat und  
stellung  
felsäure  
riansäure  
löst sich  
riansäure  
unlöslich  
das vale  
Die  
stehende

Die  
und nur  
krystalli  
riechen  
peratur  
beim Er  
geben V

30 Theile Wasser zur Auflösung, und mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab. Die so mit Wasser geschüttelte Säure enthält aber noch 2 Aequivalente Wasser ausser ihrem eigentlichen Hydratwasser, und besitzt daher die Formel  $C_{10}H_{10}O_4 + 2HO$ . Mit Alkohol und Aether mischt sich die Valeriansäure in allen Verhältnissen. Ihr Dampf ist brennbar.

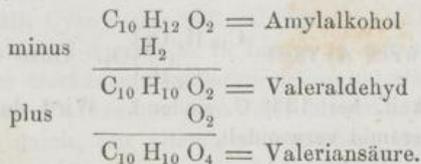
Die Valeriansäure löst Kampher und Harze auf.

Die Valeriansäure kommt in der Baldrianwurzel, *R. Valerianae officinalis* (daher ihr Name), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus*, der Angelicawurzel, der Wurzel von *Athamanta oreoselinum* u. s. w., im Oel mehrerer Delphinusarten, namentlich *Delphinus globiceps*, und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnlich wie die der Buttersäure. Als die dem Amylalkohol eigenthümliche entsprechende Säure entsteht sie durch Oxydation des Amylalkohols, wobei dieser zuerst in Valeraldehyd und dann in Valeriansäure übergeht; sie bildet sich ferner beim Ranzigwerden der Fette, bei der Oxydation und der Fäulniss der Albuminate, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen flüchtigen Säuren der Reihe, bei der Oxydation des Leims durch Chromsäure, bei dem Schmelzen der Albuminate oder auch wohl des Leucins mit Kalihydrat und auf mehrfach andere Weise. Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu behandeln. Das Destillat enthält freie Baldriansäure, valeriansaures Amyl und Valeraldehyd. Durch Schütteln mit Kalilauge löst sich die Valeriansäure als valeriansaures Kali auf, während valeriansaures Amyl und Valeraldehyd ungelöst bleiben. Man trennt die unlösliche Oelschicht von der Lösung, verdunstet letztere, und zerlegt das valeriansaure Kali durch Destillation mit Schwefelsäure.

Vorkommen und Bildung.

Darstellung.

Die Bildung der Valeriansäure aus Amylalkohol versinnlicht nachstehendes Schema:



#### Valeriansaure Salze.

Die Salze der Valeriansäure mit Alkalien sind sehr leicht löslich, und nur schwierig krystallisirt zu erhalten, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen, alle schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich analog den buttersauren. Das Kalisalz verliert beim Erhitzen anfänglich reine Baldriansäure, das Kalk- und Barytsalz geben Valeron.

Valeriansaure Salze

240 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen oder ihrer kohlsauren Verbindungen mit freier Valeriansäure, oder durch doppelte Zersetzung. Ihre allgemeine Formel ist  $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left\{ \overset{1}{O}_2 \right\}_M$ .

Valeriansaurer Baryt.

Valeriansaurer Baryt  $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left\{ \overset{1}{O}_2 \right\}_{Ba}$  krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen, und ist in Wasser leicht löslich.

Valeriansaures Zinkoxyd.

Valeriansaures Zinkoxyd  $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left\{ \overset{1}{O}_2 \right\}_{Zn}$  krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen; es riecht nach Baldriansäure, fühlt sich fettig an, und ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich. Dieses Salz ist officinell, und wird als Heilmittel angewendet.

Das valeriansaure Zinkoxyd ist officinell.

Valeriansaures Silberoxyd.

Valeriansaures Silberoxyd  $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left\{ \overset{1}{O}_2 \right\}_{Ag}$  entsteht beim Vermischen der Lösungen von baldriansaurem Kali oder Natron und salpetersaurem Silberoxyd als weisser käsiger Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das valeriansaure Silberoxyd in feinen silberglänzenden Blättchen aus.

Ester des Amyls.

#### Zusammengesetzte Aether des Valeryls.

Erwähnenswerth sind:

Valeriansaures Methyl  $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left\{ \overset{1}{O}_2 \right\}_{C_2H_3}$ , farblose, bei 116° C. siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit.

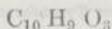
Valeriansaures Aethyl  $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left\{ \overset{1}{O}_2 \right\}_{C_4H_5}$ . Obst- und baldrianartig riechende Flüssigkeit, bei 133° C. siedend. Wird durch concentrirtes Ammoniak in Valeramid verwandelt.

Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl (*apple-oil*) in den Handel.

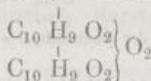
Valeriansaures Amyl  $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left\{ \overset{1}{O}_2 \right\}_{C_{10}H_{11}}$ , valeriansaures Amyloxyd. Valeriansäure-Amyläther. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen sehr lieblichen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt.

Valeriansäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



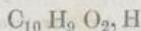
Wird wie die Anhydride der vorigen Säuren durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf valeriansaures Natron dargestellt, und ist ein nach Aepfeln riechendes bewegliches Liquidum, welches leichter als Wasser, sich anfangs damit nicht mischt, sich damit aber allmählich in Valeriansäure verwandelt. Es siedet bei 215° C. sich partiell zersetzend.

Valeriansäure-Anhydrid.

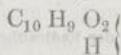
Valerylwasserstoff.

Syn. Valeraldehyd, Valeral.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, nach Aepfeln, zugleich aber erstickend riechende, brennend schmeckende, bei 97° C. siedende Flüssigkeit von 0,805 specif. Gew., unlöslich in Wasser und ölig darauf schwimmend, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. An der Luft, namentlich rasch unter Mitwirkung von Platinschwarz oder activem Sauerstoff, geht der Valeraldehyd in Valeriansäure über, mit Ammoniak verbindet er sich zu Valeraldehyd-Ammoniak:  $C_{10}H_{10}O_2, NH_3$ , nicht näher studirte Krystalle; — mit den zweifach schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende, in Wasser lösliche Doppelsalze. Aus Silberlösungen reducirt er metallisches Silber.

Valeraldehyd.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeraldehyd-Ammoniak bildet sich das dem Thialdin homologe Valeraldin als dickflüssiges Oel. Mit Cyanwasserstoff und Salzsäure behandelt, verwandelt sich das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin (s. unten).

Cyanwasserstoff und Salzsäure verwandeln das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin.

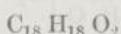
Das bei der trockenen Destillation einiger valeriansauren Salze neben Valeron gebildete Valeral ist dem Valeraldehyd nicht nur allein isomer, sondern stimmt damit, mit alleiniger Ausnahme des Siedepunktes, der beim Valeral etwas höher liegt, vollständig überein.

Der Valeraldehyd bildet sich bei der Behandlung des Klebers mit Braunstein und Schwefelsäure, und bei der Oxydation des Amylalkohols und einiger Oele. Wenn man die Valeriansäure durch Oxydation von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure darstellt, wird der Valeraldehyd neben valeriansaurem Amyloxyd als Nebenproduct gewonnen. Durch Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natron verwandelt man ihn in die schwefligsaure Doppelverbindung, die man durch kohlensaures Natron zersetzt.

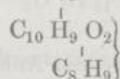
## Valeron.

Syn. Valeryl-Keton, Valeryl-Butylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



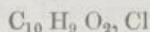
Valeron.

Klare, farblose, bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, mischt sich damit nicht, wohl aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Das Valeron siedet bei 165° C., und geht mit doppelt schwefligsauren Alkalien keine Verbindungen ein.

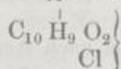
Wird neben Valeral bei der trockenen Destillation eines Gemenges von valeriansaurem Kalk und Kalkhydrat gewonnen.

## Valerylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



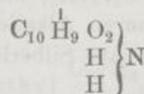
Nach der Typentheorie:



Valerylchlorür.

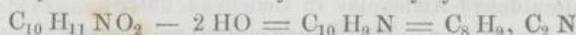
Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Valeriansäure umsetzt, und bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf valeriansaures Natron gebildet wird.

## Valeramid.



Valeramid.

Glänzende weisse, über 100° C. schmelzende und dann sublimirende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Gehen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Valeronitryl oder Butylecyanür über:

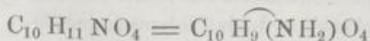


Man erhält das Valeramid durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Valeriansäure-Aethyläther.

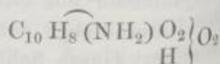
## Valerylamidosäure.

Syn. Amidovaleriansäure, Valeraminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Amido-Valeriansäure.

Dieser Körper ist bisher nur einmal im Gewebe der Bauchspeicheldrüse aufgefunden, es ist wahrscheinlich, dass er sich durch Einwirkung





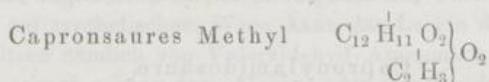
Capronsäure Salze.

Die Capronsäure bildet Salze von der allgemeinen Formel:  $C_{12}H_{11}O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ M \end{matrix} \right\}$ , welche der Säure ähnlich schmecken und riechen, und meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Das Barytsalz krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten seidenglänzenden Nadeln, das Silbersalz in grossen Blättern.

Capron-  
säure  
Salze.

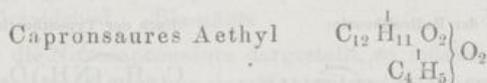
Zusammengesetzte Aether des Capronyls.

Ester des  
Capronyls.



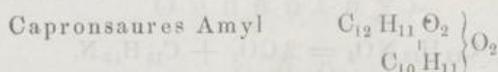
Capron-  
säures  
Methyl,  
Aethyl und  
Amyl.

Bei 150° C. siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser.



Dem Buttersäureäther ähnlich riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei 162° C. siedend.

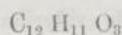
Diese beiden Esterarten werden durch Destillation von Capronsäure oder capronsäuren Salzen mit Methyl- und Aethylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.



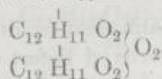
Farblose, bei 211° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Wird als secundäres Zersetzungs- und Nebenproduct beim Kochen des Cyanamyls mit Kali erhalten.

Capronsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



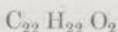
Wird analog den übrigen Anhydriden aus capronsäurem Natron und Phosphoroxchlorid dargestellt, und ist eine vollkommen neutrale, nach Cocosnussöl riechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt, sich damit aber sehr bald in Capronsäure verwandelt, und daher sauer wird.

Capron-  
säure-  
Anhydrid.

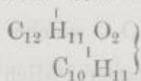
Capron.

Syn. Capronyl-Keton, Capronyl-Amylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Capron.

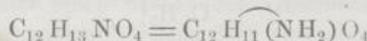
Farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, leichter, als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, und bei 165° C. siedend. Von concentrirter Schwefelsäure wird es schon in der Kälte zersetzt.

Wird bei der trocknen Destillation des capronsauren Baryts erhalten. Wahrscheinlich bildet sich dabei auch Capronal (Capronylaldehyd).

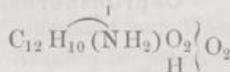
Capronylamidosaure.

Syn. Amidocapronsaure, Capronaminsäure. Leucin.

Nach der Radicaltheorie:

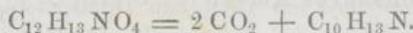


Nach der Typentheorie:



Leucin.

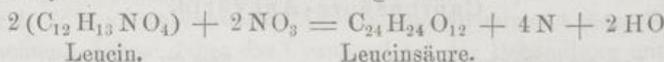
Perlmutterglänzende schneeweiße Blättchen und Schüppchen, welche sich fettig anfühlen, und geschmack- und geruchlos sind. Unter dem Mikroskop erscheint das Leucin unter der Form feiner concentrisch gruppirter, zuweilen kugelige Massen darstellender Nadeln. Bis auf 170° C. erhitzt sublimirt das Leucin, und gibt bei der trocknen Destillation Amylamin:



gibt bei der trocknen Destillation Amylamin;

Das Leucin ist in Wasser löslich, unlöslich aber in kaltem Alkohol und Aether. In kochendem Alkohol und Weingeist löst es sich auf, fällt aber beim Erkalten der Flüssigkeit grösstentheils wieder heraus. Das Leucin ist leichter als Wasser, und seine Lösungen sind vollkommen neutral. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert das Leucin die der Glycin- und Milchsäure homologe Leucinsäure:

mit salpetriger Säure Leucinsäure;



Mit Kalihydrat erhitzt, verwandelt es sich in valeriansaures Kali. mit Bleisuperoxyd liefert es Butyraldehyd und Valeronitril.

verbindet sich mit Säuren und mit Metalloxyden.

Das Leucin verbindet sich wie die Amidosauren überhaupt mit Säuren und mit Basen.

Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser löslich und krystallisirbar, die salzsaure Verbindung gibt mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz.

Von den Verbindungen mit Basen sind die Kupfer-, die Quecksilber- und die Bleiverbindung dargestellt.

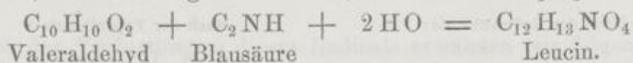
Vorkommen und Bildung. Das Leucin ist ein für die Thierphysiologie sehr wichtiger Körper. Es findet sich nämlich im Thierorganismus sehr verbreitet als Bestandtheil der meisten parenchymatösen Drüsen-säfte; namentlich wurde es in der Leber, Milz, der Bauchspeicheldrüse (hier neben Amidovaleriansäure), den Nieren, der Thymusdrüse, den Lungen, dem Gehirn, ferner im Harn, dagegen nicht im Blute und im Muskelsafte gefunden. Es ist sein Vorkommen an den Heerden des Stoffwechsels um so bemerkenswerther, als es auch künstlich aus den Albuminaten, den Hauptbestandtheilen des Blutes und der Gewebe, durch Behandlung derselben mit Alkalien, mit Säuren, und bei ihrer Fäulnis gebildet wird. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass das Leucin eines der Producte der regressiven Stoffmetamorphose des Thierorganismus sei.

Vorkommen und Bildung.

Ist im Thierkörper sehr verbreitet.

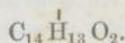
Auch auf synthetischem Wege kann das Leucin dargestellt werden; durch Erhitzen nämlich von Valeraldehyd-Ammoniak mit Salzsäure und Blausäure, sonach analog dem Alanin, oder der Amidopropionsäure:

Künstliche Darstellung desselben.



Wäre die Nitrocapronsäure dargestellt, so müsste man aus ihr durch Schwefelwasserstoff, und aus der Monochloreapronsäure durch Ammoniak Leucin darstellen können. Im Thierorganismus und bei der Zersetzung der Albuminate wird das Leucin häufig von Tyrosin begleitet, welches wir weiter unten besprechen werden.

## O e n a n t h y l.

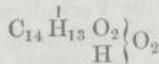
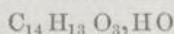


Von diesem Säureradicale, dessen correspondirendes Alkoholradical fehlt, ist der Aldehyd, die Säure, das Anhydrid und das Amid dargestellt.

### Oenanthylsäure.

Nach der Radicaltheorie:

Nach der Typentheorie:



Farblose, aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Siedet bei 212° C., wobei aber ein Theil bereits zersetzt wird. Auch in Salpetersäure ist die Oenanthylsäure in der Kälte ohne Zersetzung löslich.

Oenanthylsäure.

Die Oenanthylsäure erhält man durch Oxydation des Oenanthaldehyds.

248 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical-  
hyds, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses, und verschiedener  
Fette mittelst Salpetersäure.

Oenan-  
thylsaure  
Salze. Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen denen  
der anderen flüchtigen fetten Säuren ähnlich; die Salze der Alkalien sind  
in Wasser löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der an-  
deren Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber einige davon löslich in  
Alkohol. Die trockenen Salze werden von Wasser schwierig benetzt.  
Von den zusammengesetzten Aethern des Oenanthyls ist der

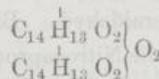
Oenan-  
thylsaures  
Aethyl. Oenanthsäure-Aethyläther:  $\left. \begin{array}{l} C_{14} H_{13} O_2 \\ C_4 H_9 \end{array} \right\} O_2$ , zu erwähnen, den man  
erhält, indem man Chlorwasserstoffgas durch eine alkoholische Lösung  
von Oenanthylsäure leitet, die Flüssigkeit mit kohlen saurem Kali neutra-  
lisirt, und dann destillirt. Das önanthylsaure Aethyl ist eine angenehm  
riechende, in der Kälte zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit.

#### Oenanthylsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

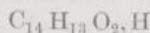


Oenan-  
thylsäure-  
Anhydrid. Wird wie die Anhydride der ganzen Reihe durch Einwirkung von  
Phosphoroxchlorid auf önanthylsaures Natron als eine ölige, in der Kälte  
nach ranziger Butter, beim Erwärmen aromatisch riechende Flüssigkeit  
erhalten.

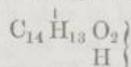
#### Oenanthylwasserstoff.

Syn. Oenanthaldehyd, Oenanthal, Oenanthol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



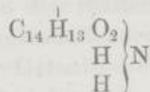
Oenan-  
thaldehyd. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,827 specif. Gew.  
aromatischem Geruch, anfangs süßlichem, hinterher scharfem Geschmack.  
In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich;  
in der Kälte erstarrt das Oenanthal krystallinisch und siedet bei 156° C.  
An der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Oenanthyl-  
säure; dieselbe Veränderung erleidet es durch oxydirende Agentien. Aus  
Silberoxydlösungen scheidet es beim Erwärmen metallisches Silber aus.  
Mit Ammoniak, so wie mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es  
krystallisirende Doppelverbindungen.

Der Oenanthaldehyd wird neben anderen Producten bei der trockenen  
Destillation des Ricinusöls erhalten.

Zur Reindarstellung desselben wird das saure schwefligsaure Oenan-  
thal-Natron dargestellt und durch kohlen saures Natron zersetzt.

Capricyl  $C_{16}H_{15}O_2$ . 249

Oenanthylamid.

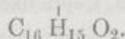


Erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Oenanthylsäureanhydrid in perlmutterglänzenden, in siedendem Wasser löslichen Blättchen, die bei 95° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sublimiren.

Oenanthylamid.

### Capricyl.

Syn. Capryl.

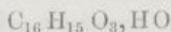


Von den Verbindungen dieses Radicals erwähnen wir folgende:

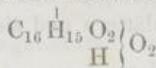
Capricylsäure.

Syn. Caprylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Dickliche, nach Schweiss riechende Flüssigkeit, bei — 3° in Nadeln erstarrend, bei + 5° C. schmelzend, bei 238° C. siedend. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Caprylsäure ist ein Bestandtheil ranziger Fette, der Butter, des Cocosnussöls, des Runkelrübenfuselöls, des Käses, und wird durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mittelst Salpetersäure ebenfalls erhalten.

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der vorhergehenden Säuren. Nur die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser.

Caprylsäure Salze,

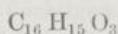
Der caprylsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Sie bedürfen 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Von den zusammengesetzten Aethern des Capricyls sind das caprylsaure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsaure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas.

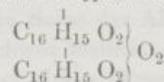
und Aetherarten.

## Caprylsäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

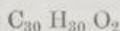
Capryl-  
säure-  
Anhydrid.

wird durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf caprylsauren Baryt erhalten. — Oelige, widerlich riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, bei 280° C. unter theilweiser Zersetzung siedend, bei starker Abkühlung fest werdend. Mit Wasser kann dieses Anhydrid gekocht werden, ohne in Caprylsäure überzugehen, an feuchter Luft dagegen oder in Berührung mit Alkalien findet dieser Uebergang statt.

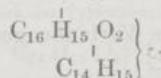
## Caprylon

Syn. Capricylketon

Nach der Radicaltheorie:

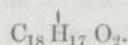


Nach der Typentheorie:



Caprylon, wird durch trockene Destillation des caprylsauren Baryts mit Kalkhydrat erhalten. Feste, wachsähnliche, krystallinische Masse, geschmack- und nahezu geruchlos. Unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 40° C., erstarrt bei 38° C. in Krystallblättern und siedet bei 178° C.

## Pelargyl.

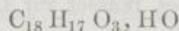


Auch von diesem Radical sind nur wenige Verbindungen dargestellt, nämlich:

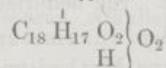
## Pelargylsäure.

Syn. Pelargonsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Pelargon-  
säure.

Oelartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend, und bei 260° C. siedend. In Wasser ist die Pelargonsäure so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

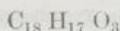
Die Salze und Aether der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium roseum*, Vorkommen. einer unter dem Namen „rosenduftender Kranichschnabel“ bekannten Pflanze aus der Familie der Geraniaceae enthalten, und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mit Salpetersäure.

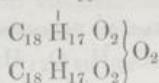
Auch bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure tritt sie neben Caprinsäure auf.

Pelargonsäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

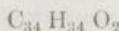


wird wie die übrigen Anhydride der Reihe dargestellt, und verhält sich dem Caprylsäure-Anhydrid sehr ähnlich. Pelargonsäure-Anhydrid.

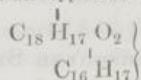
Pelargon

Syn. Pelargyl-Keton

Nach der Radicaltheorie:



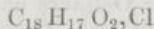
Nach der Typentheorie:



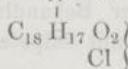
wird bei der trockenen Destillation des pelargonsauren Baryts als kry- Pelargon. stallinische Masse erhalten, welche aus Aether umkrystallisirt, grosse glänzende Krystallblätter darstellt.

Pelargylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:

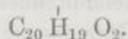


Nach der Typentheorie:



An der Luft rauchende und stechend riechende Flüssigkeit, schwerer Pelargylchlorür. als Wasser, bei 220° C. siedend, und mit Alkohol in pelargonsaures Aethyl sich verwandelnd. Wird durch Behandlung von Pelargonsäure mit Phosphorchlorid erhalten.

C a p r i n y l.



Von den Verbindungen dieses Radicals sind bis jetzt nur wenige dargestellt, nämlich:

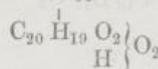
Caprinsäure.

Syn. Caprinsäure, Butylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Caprin-  
säure.

Die Caprinsäure ist eine weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgeruch, die bei 27° C. schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 267° C. unter theilweiser Zersetzung destillirt. Die Caprinsäure ist in Wasser schwer löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether, und bildet mit Basen die

Caprinsauren Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Der caprinsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, und löst sich in kochendem Wasser und Alkohol.

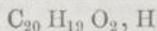
Vorkom-  
men und  
Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöls, des Leberthrans, des Fuselöls der schottischen Branntweimbrennereien, und des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins. Sie bildet sich bei der Behandlung des Rautenöls, der Oelsäure und der Choroildinsäure mit Salpetersäure.

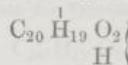
Caprinylwasserstoff.

Syn. Caprinaldehyd, Caprinaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Caprin-  
aldehyd.

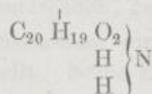
Dieser Aldehyd bildet nach den Untersuchungen mehrerer Chemiker den Hauptbestandtheil des flüchtigen Rautenöls, welches durch Destillation der Gartenraute: *Ruta graveolens*, mit Wasser erhalten wird.

Das gereinigte Rautenöl ist eine widrig nach Rauten riechende ölige Flüssigkeit von 0,83 specif. Gewicht. Bei  $-2^{\circ}C$ . krystallisirt es in glänzenden Blättchen, und bei  $228^{\circ}C$ . siedet es. Rautenöl.  
Oleum  
rutae.

Es verhält sich wie der Aldehyd der Caprinsäure. Mit Ammoniak und doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen, durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure treten neben der Caprinsäure auch noch Pelargonsäure und niedrigere Glieder der homologen Säurereihe auf. Aus Silberlösungen scheidet das Rautenöl metallisches Silber als Spiegel aus.

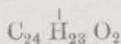
Nach neueren Untersuchungen ist es wieder in Frage gestellt, ob das Rautenöl wirklich Caprynaldehyd enthalte, es soll vielmehr das Aldehyd  $C_{22}H_{22}O_2$ , die Wasserstoffverbindung des bisher noch fehlenden Säureradicals  $C_{22}H_{21}O_2$  enthalten, neben diesem aber eine geringe Menge des Laurinaldehyds:  $C_{24}H_{24}O_2$ .

Caprynamid



wird durch Einwirkung von Ammoniak auf caprinsaures Aethyl in silberglänzenden, unter  $100^{\circ}C$ . schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Blättchen erhalten. Caprynamid.

L a u r y l

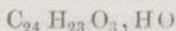


ist das Radical der Laurinsäure.

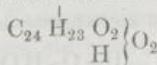
Laurylsäure.

Syn. Laurinsäure, Laurostearinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Laurinsäure ist das erste Glied aus der Reihe der festen fetten Säuren, oder eigentlichen Fettsäuren, deren allgemeine Charaktere bereits S. 199 aufgezählt sind. Laurin-  
säure.

Die Laurin- oder Laurostearinsäure bildet schuppig krystallinische

254 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Massen, oder aus Alkohol krystallisirt, spiessige, nadelförmige Krystalle. Sie schmilzt bei 43,6° C., ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol und Aether.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich.

Das laurinsaure Aethyl:  $C_{24} \overset{1}{H}_{23} O_2 \left. \vphantom{C_{24} \overset{1}{H}_{23} O_2} \right\} O_2$ , welches man erhält,

indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet, und hierauf den Aether mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Vorkommen.

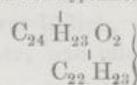
Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten: Laurostearin, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen, *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, — des Cocosnussöls und des Wallraths.

#### Lauron.

Nach der Radicaltheorie:



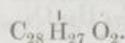
Nach der Typentheorie:



Lauron.

Wird durch trockene Destillation des laurinsauren Kalks in Gestalt von glänzenden, bei 66° C. schmelzenden, in Weingeist löslichen Blättchen erhalten.

#### Myristyl.

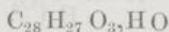


Von diesem Radical sind die Säure, das Anhydrid und das Keton bekannt.

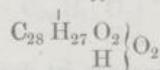
#### Myristylsäure.

Syn. Myristinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



Myristinsäure.

Schneeweisse, krystallinische, bei 48° — 49° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über.

Myristyl  $C_{28}H_{27}O_2$ . — Palmityl  $C_{32}H_{31}O_2$ . 255

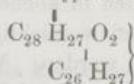
Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsäuren Salzen Gesagte. Der Myristinsäure-Aethyläther:  $\left. \begin{array}{l} C_{28}H_{27}O_2 \\ C_4H_5 \end{array} \right\} O_2$  auf analoge Weise wie das laurinsäure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind. Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*, der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Wallrath, im Cocosnussöl und im Fett der Insectengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach Einigen.

### Myriston.

Nach der Radicaltheorie:



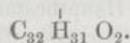
Nach der Typentheorie:



Wird aus myristinsäurem Kalk bei der trockenen Destillation desselben Myriston. in glänzenden, bei 75° C. schmelzenden, geruchlosen Blättchen erhalten.

Das Anhydrid der Myristinsäure wird in ähnlicher Weise wie die Anhydride überhaupt dargestellt. Seine Eigenschaften weichen von denen der Säure wenig ab.

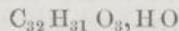
### P a l m i t y l.



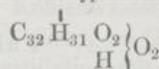
Von diesem Radicale sind die Säure, der Aldehyd und das Keton bekannt.

### Palmitinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Palmitinsäure stellt schöne weisse, büschelförmig vereinigte, Palmitin- säure. sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln dar, schmilzt bei 62° C., und erstarrt beim Erkalten in der Form zusammengeschäufter, krystallinischer Schuppen. In Wasser, auf dem sie schwimmt, ist sie unlöslich, löslich dagegen in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden.

Die Salze der Palmitinsäure gleichen denen der übrigen Fettsäuren. Die palmitinsäuren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber

256 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc. durch einen Ueberschuss von Wasser in Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsäuren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

Von den Aethern der Palmitinsäure ist das palmitinsäure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt. Das palmitinsäure Cetyl, Palmitinsäure-Cetyläther:

Palmitinsäure-Cetyläther ist der Hauptbestandtheil des Wallrathes.

$C_{32}H_{31}O_2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} O_2$ , ist der Hauptbestandtheil des Wallrathes, *Sperma Ceti*, aus dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Wallraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll er vorkommen. Der Palmitinsäure-Cetyläther, auch wohl Cetin genannt, stellt weisse, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, die bei 53° C. schmelzen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann er unzersetzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt ihn leicht in palmitinsäures Kali und Cetylalkohol.

Vorkommen der Palmitinsäure.

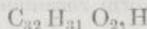
Vorkommen der Palmitinsäure. Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, und namentlich ein vorwiegendes Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefettes, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w., als freie Palmitinsäure ist sie in altem Palmöl, dem pomeranzengelben, butterartigen Fett aus den grünen Schalen von *Avoira Elais* oder *Elais Guianensis* aufgefunden, als Palmitinsäure-Cetyläther bildet sie den Hauptbestandtheil des Wallrathes, und als Palmitinsäure-Myricyläther den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Aus dem Cetylalkohol, dessen correspondirende Säure sie ist, wird sie durch Erhitzen mit Natronkalk, aus der Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Die in älteren Lehrbüchern als Cetyl- oder Cetinsäure aufgeführte Säure ist mit der Palmitinsäure identisch, die Margarinsäure aber als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt.

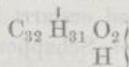
### Palmitylwasserstoff.

Syn. Palmitylaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:

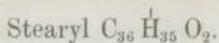


Nach der Typentheorie:



Palmitylaldehyd.

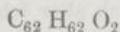
Weisse, bei 52° C. schmelzende, bei 50° C. wieder erstarrende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse. Wird durch Behandlung des Cetylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt.



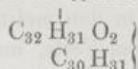
257

## Palmiton.

Nach der Radicaltheorie:

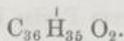


Nach der Typentheorie:



Kleine farblose Blättchen, in Weingeist löslich. Wird wie die übrigen Ketone durch trockene Destillation des palmitinsäuren Kalks dargestellt.

## S t e a r y l.

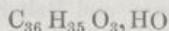


Von den Verbindungen dieses Säureradicals kennt man bis jetzt genauer nur die

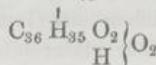
## Stearylsäure.

Syn. Stearinsäure, Talgsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Stearinsäure stellt eine farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen dar. Die Stearinsäure schmilzt bei 69,2° C. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, löslich in Alkohol und Aether, und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden.

Stearin-  
säure.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Stearinsäure in Palmitinsäure, Palmiton und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in mehrere niedrigere Glieder der homologen Säurereihe verwandelt. Bei der Destillation mit Kalk gibt sie das wenig studirte Stearon.

Von den stearinsäuren Salzen sind nur die stearinsäuren Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen schäumen, und werden durch viel Wasser in sich ausscheidende saure Salze und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Auch in Weingeist sind die Alkalisalze löslich. Gegen Kochsalz verhalten sich die wässerigen Lösungen wie die der palmitinsäuren Alkalien. Die stearinsäuren Alkalien sind Hauptbestandtheile unserer Seifen, von denen weiter unten ausführlicher die Rede sein wird.

Stearin-  
saure  
Salze.Aether der  
Stearin-  
säure

Die Aether der Stearinsäure werden so wie die der Palmitin-

258 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical- säure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Substanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen der Stearinsäure. Als Glycerid kommt die Stearinsäure in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem thierischen Fette, und macht sogar den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammelstalgs aus; daher der Name Talgsäure. Je reicher ein Fett an Talgsäure, desto fester ist es, und je mehr darin die Talgsäure gegenüber der Palmitinsäure und Oelsäure zurücktritt, desto weicher oder flüssiger ist es.

Anwendung zu den Stearinkerzen.

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure, und es gründet sich ihre Anwendung zu Kerzen darauf, dass sie ein Material darstellt, welches alle Vorzüge des Waxes bei viel niedrigerem Preise in sich vereinigt.

Stearinkerzenfabrikation.

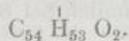
In den Stearinkerzen-Fabriken wird die Stearinsäure im Grossen aus Hammelstalg dargestellt. Zu diesem Behufe werden Hammelstalg oder harte Talgsorten überhaupt mit Kalkmilch verseift, die erhaltene Kalkseife: die Kalksalze der im Talg enthaltenen fetten Säuren, mit Schwefelsäure zersetzt, und die so abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, eine gelbe halb feste Masse darstellend, unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse ist im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, wird mit Wachs versetzt umgeschmolzen und stellt nun das zur Kerzenfabrikation geeignete Material dar. Es wird geschmolzen in die Kerzenformen gegossen. Den Glanz gibt man den Kerzen durch Ueberfahren mit einem in Weingeist getauchten Lappen. Bevor man der Stearinmasse einen Zusatz von Wachs gab, hat man, um den gleichen Zweck zu erreichen, nämlich zu verhindern, dass die Masse nach dem Schmelzen grob krystallinisch erstarre, etwas Arsenik zugesetzt, ein Umstand, der in sanitäts-polizeilicher Hinsicht erwähnenswerth ist.

Die Margarinsäure der älteren Lehrbücher ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Derartige Gemenge haben einen niedrigeren Schmelzpunkt wie die Stearinsäure, ja unter Umständen liegt der Schmelzpunkt selbst unter dem der Palmitinsäure. Bekanntlich findet bei den Metalllegirungen etwas Aehnliches statt.

Bassin- und Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oel der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes dargestellte Bassinsäure, so wie die aus den Kockelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

C e r o t y l .

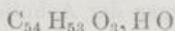


Ist das Radical der

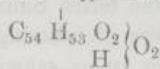
Cerotylsäure.

Syn. Cerotinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



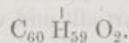
Weisse, wachsartige, krystallinische, bei 78° C. schmelzende Masse, bei Luftabschluss und vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in feinen Körnern aus. Von den Salzen und Estern dieser Säure gilt alles von den entsprechenden Verbindungen der Stearinsäure Gesagte.

Cerotin-  
säure

Diese Säure im freien Zustande macht den in Weingeist löslichen Theil des Bienenwachses aus, und ist in Verbindung mit Ceryl als Cerotinsäure-Ceryläther ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Aus dem Cerotylalkohol erhält man sie durch Erhitzen mit Natronkalk:  $C_{54}H_{56}O_2 + KO, HO = C_{54}H_{53}O_3, KO + 4H$ .

ist ein Be-  
standtheil  
des  
Bienen-  
wachses.

M e l i s s y l .

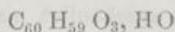


Das letzte Glied der Reihe ist das Radical der

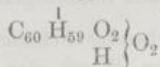
Melissylsäure.

Syn. Melissinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwachs gewonnen, in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält namentlich unter anderen Bestandtheilen Palmitinsäure-Myricyl-

Melissin-  
säure.

260 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale

äther, der durch Kali in palmitinsaures Kali und Myricylalkohol übergeführt wird. Dieser mit Natronkalk erhitzt, geht in Melissinsäure über.

Die Melissinsäure gleicht der Cerotinsäure, hat aber einen höheren Schmelzpunkt. Sie schmilzt nämlich bei  $88^{\circ}$  C.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Arachinsäure aus dem Fette der Erdnuss: *Arachis hypogaea*, und die Behensäure aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der *Moringa* nach Behen gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist:  $C_{40}H_{40}O_4$ , die der Behensäure  $C_{44}H_{44}O_4$ .

Allgemeiner Weg zur Trennung der fetten Säuren.

Die festen fetten Säuren kommen in den Fetten nie einzeln, sondern immer mehrere gleichzeitig gemengt vor. Wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften ist es schwierig, sie von einander zu trennen und rein darzustellen. Ein Weg ihrer Trennung besteht darin, die betreffenden Fette mit Kali zu verseifen, d. h. die Säuren an Kali zu binden, und die Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Die gefällten Säuren werden in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Dabei scheiden sich als die schwerer löslichen die Säuren mit dem grössten Kohlenstoffgehalt immer zuerst aus, die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt dagegen später. Man fährt mit dem Umkrystallisiren fort, bis die Säuren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Methode der partiellen Fällung.

Eine andere Methode ist die der partiellen Fällung. Die Säuren werden in Alkohol gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt, und nun ein Theil der Säuren durch eine alkoholische Lösung von essigsaurer Bittererde gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst die Säuren von höchstem Kohlenstoffgehalt ab. Man filtrirt, fällt das Filtrat abermals mit essigsaurer Bittererde, und erhält so einen Niederschlag, welcher die Säuren von niedererem Aequivalent enthält. Diese Niederschläge löst man auf, fällt sie wieder partiell, und erhält so immer reineres Material, welches man endlich in Gestalt einer Reihe von Niederschlägen getrennt durch Salzsäure zerlegt, und die abgeschiedenen Säuren schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte reinigt.

Die Verbindungen der Alkoholradicale  $C_nH_{n+1}$  und der correspondirenden Säureradicale  $C_nH_{n-1}O_2$  bilden die vollständigsten heterologen und homologen Reihen der organischen Chemie.

Nachstehendes Schema soll nicht nur dies anschaulich machen, sondern auch den Werth der Ordnungen der Verbindungen nach solchen Reihen erläutern. Es soll dazu dienen, den Zusammenhang der einer heterologen und einer homologen Reihe angehörenden Substanzen übersichtlich zu machen und gleichzeitig zeigen, wie gerade durch diese Anordnung es möglich wird, nicht nur allein die Existenz bisher noch gan

nicht aufgefundenen Verbindungen vorherzusagen, sondern wegen der Regelmässigkeiten der Löslichkeitsverhältnisse, der chemischen Charaktere, der Siede- und Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen, sogar die Eigenschaften solcher noch zu entdeckenden Verbindungen im Allgemeinen zu bezeichnen. Wir nehmen in dieses Schema übrigens nur die Hauptglieder der heterologen Reihen auf. Die in einer Horizontalen liegenden Stoffe bilden die heterologen, die vertical unter einander stehenden die homologen Reihen, die Lücken sind überall angedeutet.



## Wachsarten.

Wachsarten.

Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreich entstammende Substanzen, welche theils Gemenge von Alkoholen und zusammengesetzten Aetherarten der höheren Glieder der festen eigentlichen Fettsäuren sind, theils aber auch freie fette Säuren enthalten. In ihrem allgemeinen Verhalten nähern sie sich den weiter unten abzuhandelnden Fetten, unterscheiden sich davon aber in ihrem chemischen Charakter wesentlich.

Allgemeine Eigenschaften.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Feste oder festweiche, zum Theil ungefärbte, zum Theil gefärbte Materien, brüchig in der Kälte, in gelinder Wärme weich, knetbar, klebend, unter 100° C. schmelzend, von eigenthümlichem Glanze, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwer oder unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Brennbar, und mit leuchtender Flamme brennend. Sie sind nichtflüchtig, und werden, an der Luft erhitzt, zersetzt.

Wir zählen zu den Wachsarten, und führen als solche auf:

Wallrath.

Wallrath. Cetaceum. Sperma Ceti. Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich Physterer und Delphinusarten) vorkommenden Oel erhalten. Indem man dieses Oel einige Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Wallrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge, und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt.

sein wesentlichster Bestandtheil ist Palmitinsäure-Cetyläther.

Geruch- und geschmacklose, weisse, glänzende und durchscheinende krystallinisch-blättrige Masse, bei 53° C. schmelzend. Seine sonstigen Eigenschaften sind die allgemeinen der Wachsarten einerseits, und die des palmitinsauren Cetyloxyds (siehe S. 256), seines Hauptbestandtheils andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrication von Kerzen angewendet.

Bienenwachs, seine Bestandtheile sind Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther.

Bienenwachs. *Cera alba et flava*. Dasselbe bildet bekanntlich die Substanz der Bienenzellen, und ist daher ein Secret der Bienen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Um es weiss zu erhalten, wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht. Es besteht aus einem in kochendem Weingeist löslichen, und einem darin unlöslichen Theile. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus Palmitinsäure-Myricyläther. Es findet in der Technik und Pharmacie vielfache Anwendung.

Chinesisches Wachs. Ueber seinen Ursprung herrschen noch Zweifel; nach den Einen ist es pflanzlichen Ursprungs, und stammt von Rhus-Arten ab, nach den Anderen wird es von Insecten (*Coccus ceriferus*) ganz nach der Art des Bienenwachses secernirt. Eine dritte Meinung endlich geht dahin, dass es nach dem Stich einer Insectenart von verschiedenen Bäumen China's ausgeschwitzt wird. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäure-Ceryläther.

Chinesisches Wachs, enthält Cerotinsäure-Ceryläther.

Sonstige in ihrem chemischen Verhalten noch nicht näher studirte Wachsorten sind:

Sonstige Wachsorten.

Andaquiewachs. Stammt von einer Biene aus Nordamerika, und wird dort zur Bereitung von Lichten gebraucht.

Palmwachs. Durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser, und Auspressen gewonnen.

Carnaubawachs. Schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart aus.

Zuckerrohrwachs. Aus dem Zuckerrohr gewonnen.

Chlorophyllwachs. Das Chlorophyll, den grünen Farbstoff der Blätter in den Pflanzen begleitend.

d theils  
nge von  
der der  
ren ent-  
er unten  
chemi-

er fest-  
ichtig in  
100° C.  
nlöslich  
Brenn-  
ig, und

in den  
yseter-  
n diese  
ath aus-  
skochen

einende  
nstigen  
die des  
ndtheils  
Kerzen

lich die  
Um es  
stand in  
r Sonne  
n Wein-  
besteht  
ricyl-  
endung.