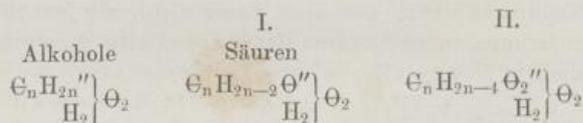


Zweiter Abschnitt.

B. Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Erste Reihe.

Zweiatomige Alkohole von der allgemeinen Formel:



Theorie  
der mehr-  
atomigen  
Alkohole.

Es wurde S. 113 unter den Eigenthümlichkeiten der einatomigen Alkoholradicale der Gruppe  $C_n H_{2n+1}$  (Methyl, Aethyl etc.) aufgeführt, dass sie durch Verlust von 1 At. H in eine homologe Reihe zweiatomiger Radicale übergehen, von welchen das ölbildende Gas ein Repräsentant sei. In der That, behandelt man den Aethyl-, Amyl- und die homologen Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure, anderen Wasser entziehenden Agentien: wie Chlorzink, oder erhitzt man die Salze der flüchtigen Fettsäuren mit Natronkalk, so erhält man eine Reihe dem ölbildenden Gase homologer Kohlenwasserstoffe, die alle 1 At. H weniger enthalten, wie die entsprechenden einatomigen Alkoholradicale und zweiatomige Alkoholradicale darstellen, d. h. Radicale, die 2 At. H gleichwerthig sind, 2 At. H in den Typen vertreten und Alkohole geben, die sich vom Typus  $\left. \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} \Theta_2$  ableiten lassen, indem 2 At. H durch ein solches zweiatomiges Alkoholradical vertreten werden.

Radicale von der Formel  $C_n H_{2n}$  sind zweiwerthig, und zwar einfach

deshalb, weil unter der Annahme einfacher Bindung der Kohlenstoffatome und der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs sie zwei ungesättigte Verwandtschaftseinheiten repräsentiren. Denken wir uns von dem gesättigten

Kohlenwasserstoff  $C_2H_6 = \text{---} \left( \begin{array}{c} \uparrow \\ \text{---} \end{array} \right) \text{---} \left( \begin{array}{c} \uparrow \\ \text{---} \end{array} \right) \text{---} 2 \text{ At. H}$  weggenommen, so

erscheint der Rest  $C_2H_4$  als ein zweiatomiges Radical  $\left( \begin{array}{c} \uparrow \\ \text{---} \end{array} \right) \text{---} \left( \begin{array}{c} \uparrow \\ \text{---} \end{array} \right) \text{---} ;$

dasselbe gilt natürlich für die höheren Glieder der Reihe und für das Anfangsglied  $\Theta H_2$ , in welchem von den 4 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms nur zwei gesättigt erscheinen.

Die Entdeckung derartiger mehratomiger Alkohole gehört der neueren Zeit an und es wurde auf ihre theoretische Wichtigkeit und die geschichtliche Entwicklung ihrer Theorie bereits S. 34 aufmerksam gemacht.

So wie es einbasische und mehrbasische Säuren giebt, so giebt es auch ein- und mehrbasische, oder was dasselbe ist, ein- und mehratomige Alkohole und so wie die einbasischen und mehrbasischen Säuren sehr wesentliche Verschiedenheiten ihres Verhaltens zeigen, so auch die ein- und mehratomigen Alkohole.

Fassen wir nun die wesentlichen Charaktere der mehratomigen Alkohole und ihrer Derivate zusammen, wobei wir uns zunächst an die zweiatomigen der in Frage stehenden Reihe halten wollen.

Wesentliche Charaktere der mehratomigen Alkohole.

Was die Constitution der zweiatomigen Alkohole betrifft, so leitet

sie die Typentheorie von dem verdoppelten Wassermoleküle:  $\left. \begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \end{array} \right\} \Theta_2$  ab,

während vom Standpunkte der Theorie der chemischen Structur in diesen Alkoholen die Hydroxylgruppe  $\Theta H$  zweimal enthalten ist. Die zwei freien Verwandtschaftseinheiten des Radicals werden durch je eine Verwandtschaftseinheit zweier Sauerstoffatome gesättigt, welche jedes noch 1 At. Wasserstoff einführen. Dies versinnlicht die nachstehende typische und Structurformel des Aethylenalkohols:

$C_2H_4'' \left. \begin{array}{c} \\ H_2 \end{array} \right\} \Theta_2 \quad C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta H \\ \Theta H \end{array} \right. \quad \text{oder} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta H_2 \quad \Theta H \\ \Theta H_2 \quad \Theta H \end{array} \right. \left( \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \text{---} \end{array} \right) \text{---} \left( \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \text{---} \end{array} \right) \text{---}$

Aus beiden Formeln wird, was das Verhalten der fraglichen Alkohole vorzugsweise bedingt, ersichtlich, dass sie nämlich zwei Wasserstoffatome enthalten, welche mit dem Kohlenstoffe nur indirect, durch Vermittelung des Sauerstoffs in Verbindung stehen. Wenn man die einatomigen Alkohole als Monohydroxyle bezeichnen kann, so erscheinen die zweiatomigen Alkohole als Dihydroxyle.

Diese Alkohole geben durch Vertretung der beiden typischen Wasserstoffatome durch zwei einatomige, oder durch ein zweiatomiges Säureradical neutrale zusammengesetzte Aether; durch Vertretung nur eines typischen Wasserstoffatoms einfach saure zusammengesetzte

Jedem zwei-  
atomigen  
Alkohol  
entsprechen  
neutrale  
und saure  
zusammen-  
gesetzte  
Aether.

Aether; durch Vertretung ihres gesammten typischen Wasserstoffs durch zwei verschiedene einatomige Alkoholradicale gemischte Aether, durch Vertretung endlich ihres typischen Wasserstoffs durch Metalle, den Metallverbindungen der einatomigen Alkohole (Kalium-Natriumäthylat etc.) analoge Verbindungen.

Die Verbindungen der zweiatomigen Alkoholradicale mit den Salzbildnern sind ihre Haloïdäther. Ihrer zweiwerthigen Natur entsprechend, vereinigen sie sich mit zwei Atomen Cl, Br, J. Sie bilden den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten Verbindungen dieser Radicale.

Durch Einführung der zweiatomigen Alkoholradicale in das verdoppelte Molekül des Schwefelwasserstoffs  $\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{S}_2$  erhält man den Mercaptanen der einatomigen Alkohole vollkommen entsprechende Verbindungen.

Indem endlich auch der Wasserstoff des Ammoniaks und des Ammoniums durch derartige zweiatomige Alkoholradicale vertretbar ist, entstehen starke Basen: Diamine und Diammoniumbasen, d. h. Basen, die sich vom Typus Ammoniak und Ammonium: secundäre Form ableiten. Aehnliche Verbindungen entstehen ganz analog wieder denen der einatomigen Alkoholradicale, durch Vertretung des Wasserstoffs im Phosphor- und Arsenwasserstoff durch zweiatomige Alkoholradicale (Phosphonium- und Arsoniumbasen).

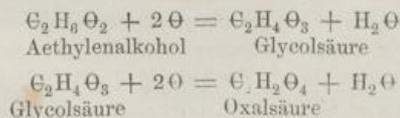
Durch die zweiatomige Natur dieser Radicale ist es aber bedingt, dass diese Derivate hier noch weit zahlreicher sind, wie bei den einatomigen Alkoholradicalen; indem die ersteren nämlich mehrere Ammoniak-Moleküle zusammenzuankern vermögen, entstehen zahlreiche mehratomige basische Derivate (Triamin- und Tetramin-, Triammonium- und Tetrammoniumbasen).

Wir finden demnach bei den zweiatomigen Alkoholen alle Derivate der einatomigen Alkohole mit unverändertem Radical repräsentirt, nur in noch grösserer Zahl.

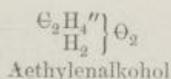
Jedem zwei-  
atomigen  
Alkohol  
entsprechen  
zwei eigen-  
thümliche  
Säuren.

Die zweiatomigen Alkohole gehen ferner durch Behandlung mit oxydirenden Agentien in eigenthümliche Säuren über, aber es entsprechen jedem zweiatomigen Alkohol zwei Säuren, eine intermediäre und eine solche, welche zum Alkohol in ähnlicher Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol.

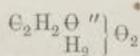
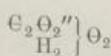
Der Aethylenalkohol z. B.,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , geht bei Behandlung mit oxydirenden Agentien zuerst in Glycolsäure, dann in Oxalsäure über:



Dieses entspricht demnach, in typischen Formeln ausgedrückt:

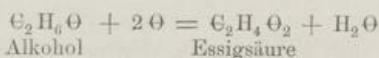


Aethylenalkohol

Glycolsäure  
(intermediäre Säure)

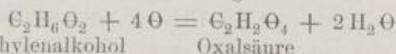
Oxalsäure

Die Oxalsäure steht aber zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol; sie ist seine eigentliche Säure:



Alkohol

Essigsäure



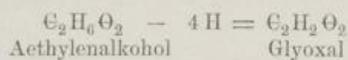
Aethylenalkohol

Oxalsäure

Die Aldehyde dieser zweiatomigen Alkohole fehlen, mit Ausnahme der Aethylenreihe, bei welcher Verbindungen dargestellt sind, welche sich den Aldehyden der gewöhnlichen Alkohole annähernd entsprechend zeigen. Aber auch hier, wenn wir von dem einen Fall auf Allgemeines schliessen dürfen, zeigt sich wieder die Eigenthümlichkeit, dass einem zweiatomigen Alkohol, so wie ihm zwei Säuren entsprechen, auch zwei Aldehyde entsprechen, von welchem wir das eine Halbaldehyd nennen wollen.

Wahrscheinlich entsprechen auch jedem zweiatomigen Alkohol zwei Aldehyde: ein eigentliches und ein Halbaldehyd.

So kann als das Halbaldehyd des Aethylenalkohols die Glyoxalsäure angesehen werden; als das eigentliche Aldehyd aber das Glyoxal, in welches der Alkohol unter Verlust von 4 At. H übergeführt wird:



Aethylenalkohol

Glyoxal



Glyoxal

Glyoxalsäure



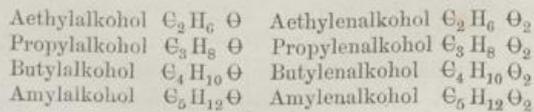
Glyoxalsäure

Oxalsäure

Die Oxyde der zweiatomigen Alkoholradicale der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  können als ihre Aether betrachtet werden. Diese vereinigen sich mit 1 Mol. Wasser direct zu den entsprechenden Alkoholen, allein es können 2, 3 und 4 und sogar 5 Mol. der Oxyde zu 1 Mol. Wasser treten und die aus dieser directen Vereinigung hervorgehenden Verbindungen gehören Typen höherer Ordnung an. Sie besitzen aber noch den Charakter von Alkoholen, denn sie können Verbindungen bilden, welche den zusammengesetzten Aetherarten vergleichbar sind (Polyäthylalkohole).

Polyäthylalkohole.

Es ist endlich noch hervorzuheben, dass alle hierher gehörigen zweiatomigen Alkohole sich von den einatomigen Alkoholen (Methyl-, Aethylalkohol etc.) einfach durch einen Mehrgehalt von 1 At. O unterscheiden.



276 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Die Theorie der mehratomigen Alkohole ist nicht nur in systematischer Beziehung von grosser Wichtigkeit, sondern auch deshalb, weil dadurch ein Zusammenhang hergestellt wird zwischen Verbindungen, die sonst ganz vereinzelt standen. Dies gilt namentlich für die Gruppe zweibasischer Säuren, deren erstes Glied die Oxalsäure, deren letztes aber, bis jetzt wenigstens, die Sebacylsäure ist. Sie erscheinen nun als eigenthümliche Säuren von Alkoholen und dies macht es wahrscheinlich, dass auch die übrigen zweibasischen und mehrbasischen Säuren in einer ähnlichen Beziehung zu bisher noch unbekanntem höheren mehratomigen Alkoholen stehen mögen. Wir stellen nun die Radicale in homologe und heterologe Reihen und hierauf die Hauptglieder ihrer Verbindungen mit Andeutung der Lücken zusammen:

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohol- und der davon derivirenden Säure- $\frac{1}{2}$ radicale.	Alkoholradicale:		I. Säureradicalc: (intermediär)		II. Säureradicalc:	
Methylen	$C_2 H_2''$	—	—	—	—	—
Aethylen	$C_2 H_4''$	Glycolyl	$C_2 H_2 \Theta''$	Oxalyl	$C_2 H_2 \Theta_2''$	
Propylen	$C_3 H_6''$	Lactyl	$C_3 H_4 \Theta''$	Malonyl	$C_3 H_2 \Theta_2''$	
Butylen	$C_4 H_8''$	Butylactyl	$C_4 H_6 \Theta''$	Succinyl	$C_4 H_4 \Theta_2''$	
Amylen	$C_5 H_{10}''$	Valerolactyl	$C_5 H_8 \Theta''$	Pyrotartryl	$C_6 H_6 \Theta_2''$	
Hexylen	$C_6 H_{12}''$	Leucyl	$C_6 H_{10} \Theta''$	Adipyl	$C_6 H_8 \Theta_2''$	
Heptylen	$C_7 H_{14}''$	—	—	Pimelyl	$C_7 H_{10} \Theta_2''$	
Octylen	$C_8 H_{16}''$	—	—	Suberyl	$C_8 H_{12} \Theta_2''$	
Nonylen	$C_9 H_{18}''$	—	—	Anchoyl	$C_9 H_{14} \Theta_2''$	
Diamylen	$C_{10} H_{20}''$	—	—	Sebacyl	$C_{10} H_{16} \Theta_2''$	
Ceten	$C_{16} H_{32}''$					
Ceroten	$C_{27} H_{54}''$					
Melen	$C_{30} H_{60}''$					

In den Hauptgliedern der Verbindungen:

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohole und ihrer Säuren	I.		II.		
Methylenalkohol	—	—	—	—	
Aethylenalkohol	$C_2 H_6 \Theta_2$	Glycolsäure	$C_2 H_4 \Theta_3$	Oxalsäure	$C_2 H_2 \Theta_4$
Propylenalkohol	$C_3 H_8 \Theta_2$	Milchsäure	$C_3 H_6 \Theta_3$	Malonsäure	$C_3 H_4 \Theta_4$
Butylenalkohol	$C_4 H_{10} \Theta_2$	Butilactinsäure	$C_4 H_8 \Theta_3$	Bernsteinsäure	$C_4 H_6 \Theta_4$
Amylenalkohol	$C_5 H_{12} \Theta_2$	Valerolactinsäure	$C_5 H_{10} \Theta_3$	Pyrotartrylsäure	$C_6 H_8 \Theta_4$
—	—	Leucinsäure	$C_6 H_{12} \Theta_3$	Adipinsäure	$C_6 H_{10} \Theta_4$
—	—	—	—	Pimelinsäure	$C_7 H_{12} \Theta_4$
—	—	—	—	Korksäure	$C_8 H_{14} \Theta_4$
—	—	—	—	Anchoinsäure	$C_9 H_{16} \Theta_4$
—	—	—	—	Sebacylsäure	$C_{10} H_{18} \Theta_4$

Die zweiatomigen Alkohole sind Glycole genannt.

Es muss hier noch erwähnt werden, dass die zweiatomigen Alkohole den wenig passenden Namen „Glycole“ und ihre Aether den Namen Glycoläther erhalten haben, sowie dass man die einzelnen Glieder der Reihe, je nachdem sie dem Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. Alkohol entsprechen, als Methyl-, Aethyl-, Propylglycol bezeichnet.

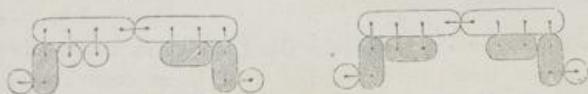
Jedem der zweiatomigen Alkohole entsprechen, wie bereits dargelegt wurde, zwei Säuren, und es ergeben sich hieraus zwei homologe Säure-

reihen, welche als Milchsäurereihe und als Oxalsäurereihe bezeichnet werden. Bezüglich ihres Charakters bieten diese beiden Reihen wesentliche Verschiedenheiten dar. Die Säuren der Milchsäurereihe sind nämlich zweiatomig aber einbasisch, die Säuren der Oxalsäurereihe dagegen zweiatomig und zweibasisch (vgl. S 75). Von den zwei typischen Wasserstoffatomen der Säuren der Milchsäurereihe ist nämlich nur eines auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung durch Metalle vertretbar, während das andere durch Alkohol- und Säureradicale leicht substituirt werden kann, aber nur schwierig durch Metalle (Alkalimetalle), wo dann basisch reagirende, sehr unbeständige Salze entstehen, — während die beiden typischen Wasserstoffatome der Säuren der Oxalsäurereihe durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung gleich leicht vertreten werden können. Von den typischen Wasserstoffatomen der Milchsäurereihe verhält sich demnach das eine Wasserstoffatom wie das eines Alkohols, das andere wie das einer Säure, sie haben eine verschiedene Function, während die typischen Wasserstoffatome der Oxalsäurereihe von gleicher Function sind.

Die Theorie der chemischen Structur giebt über diese Verschiedenheit vollständigen Aufschluss. Die Säuren der Milchsäurereihe enthalten nämlich die Carboxylgruppe  $\text{C}\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right\}\text{H}$ , welche den Charakter der Säure bedingt, nur einmal, sie sind Monocarbonsäuren, die Säuren der Oxalsäurereihe dagegen enthalten das Carboxyl oder den Kohlensäurerest zweimal: sie sind Dicarbonsäuren, beide typische Wasserstoffatome gehören hier der Carboxylgruppe an, während bei den Säuren der Milchsäurereihe ein Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, das andere dagegen einem Wasserreste, oder Hydroxyl,  $\text{OH}$  angehört, welcher mit einem Alkoholreste, z. B.  $\text{C}\text{H}_2$ , in Verbindung steht. Nachstehende Formeln der Glycolsäure und der Oxalsäure geben zu dem Gesagten die Erläuterung, wobei wir bemerken, dass wir die Sauerstoffatome, um sie deutlicher hervortreten zu lassen, schraffirt versinnlichen:

Die Säuren der intermediären Reihe sind zweiatomig, aber einbasisch, jene der Oxalsäurereihe zweiatomig und zweibasisch.

Ueber diese Verschiedenheit giebt die Theorie der chemischen Structur Aufschluss.



Die Glycolsäure hat eine unsymmetrische, die Oxalsäure symmetrische Structur. Bei letzterer finden sich die beiden Wasserstoffatome völlig gleich gestellt; sie befinden sich in der Nähe zweier Sauerstoffatome; bei ersterer aber befindet sich das eine Wasserstoffatom zwar ebenfalls in der Nähe zweier Sauerstoffatome, es ist das durch Metalle leicht vertretbare, das andere dagegen liegt in der Nähe zweier Wasserstoffatome; es verhält sich wie der typische Wasserstoff eines Al-

ren.  
systema-  
b, weil  
en, die  
e zwei-  
ber, bis  
enthüm-  
ss auch  
nlichen  
koholen  
erologe  
leutung

le:

$\text{O}_2''$   
 $\text{H}_2 \text{O}_2''$   
 $\text{H}_4 \text{O}_2''$   
 $\text{H}_6 \text{O}_2''$   
 $\text{H}_8 \text{O}_2''$   
 $\text{H}_{10} \text{O}_2''$   
 $\text{H}_{12} \text{O}_2''$   
 $\text{H}_{14} \text{O}_2''$   
 $\text{H}_{16} \text{O}_2''$

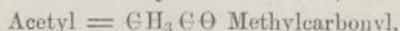
$\text{H}_2 \text{O}_4$   
 $\text{H}_4 \text{O}_4$   
 $\text{H}_6 \text{O}_4$   
 $\text{H}_8 \text{O}_4$   
 $\text{H}_{10} \text{O}_4$   
 $\text{H}_{12} \text{O}_4$   
 $\text{H}_{14} \text{O}_4$   
 $\text{H}_{16} \text{O}_4$   
 $\text{H}_{18} \text{O}_4$

Alkohole  
Namen  
eder der  
kohol ent-

argelegt  
e Säure-

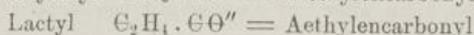
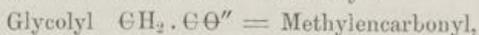
kohols. Der Einfluss der Stellung der Atome und jener der benachbarten Atome, auf ihre Function wird hieraus deutlich ersichtlich.

So wie man die Radicale der fetten Säuren in ein einatomiges Alkoholradical und in Carbonyl auflösen kann, z. B.



Die Radicale der Milchsäurereihe kann man in Carbonyl und ein zweiatomiges Alkoholradical, jene der Oxalsäurereihe in Dicarbonyl u. ein zweiatomiges Alkoholradical auflösen.

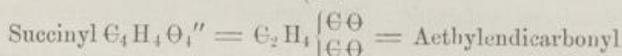
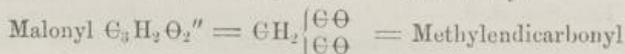
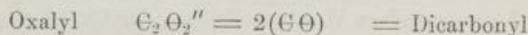
so kann man die Radicale der Milchsäurereihe auflösen in ein zweiatomiges Alkoholradical und Carbonyl:



etc. etc.

und die Radicale der Oxalsäurereihe mit Ausnahme der Oxalsäure selbst in ein zweiatomiges Alkoholradical und Dicarbonyl, d. h. zweimal  $\text{C}\Theta$ , während das Radical der Oxalsäure Dicarbonyl selbst ist.

Z. B.:



etc. etc.

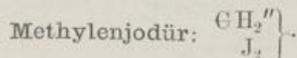
#### a. Verbindungen der Alkoholradicale.

##### Methylenverbindungen.

Radical: Methylen  $\text{C}_2\text{H}_2''$ .

Methylenverbindungen.

Dieses Radical ist im isolirten Zustande nicht bekannt, ebenso wenig kennt man seinen Alkohol; es sind nur einige Haloïdverbindungen desselben dargestellt und Sulfonsäuren. Diese Verbindungen, die übrigens von keinem praktischen Interesse sind, sind folgende:

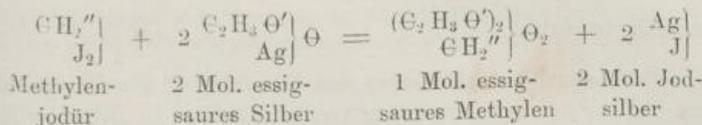


Methylenjodür.

Farblose, angenehm riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 3,342 specif. Gew., bei 5° C., bei — 2° C. zu einer aus breiten glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse erstarrend. Siedet unter partieller Zersetzung bei 182°, unzersetzt im leeren Raume bei einer den Siedepunkt des Wassers wenig übersteigenden Temperatur.

Bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform und beim Erhitzen einer Mischung von Jodoform und Jod in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° C.

Behandelt man Methylenjodür mit essigsaurem Silber, so erhält man nach der Formelgleichung:



Essigsäure-Methylenäther:  $\left. \begin{array}{c} \text{C H}_2'' \\ (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}')_2 \end{array} \right\} \Theta_2$ , als ölförmige, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei etwa 170° C. siedend. Essigsäure-Methylenäther.

Behandelt man den Essigsäure-Methylenäther mit Kali, so entsteht essigsaurer Kali, aber kein Methylenalkohol, sondern die Verbindung:

Dimethylenoxyd oder Dioxymethylen:  $\left. \begin{array}{c} \text{C H}_2'' \\ \text{C H}_2'' \end{array} \right\} \Theta_2$ .

Farblose, undeutlich krystallisirte Masse, beim Erhitzen auf 152° C. schmelzend, sublimirbar, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Völlig neutral. Das Dimethylenoxyd ist der Essigsäure isomer. Oxydationsmittel verwandeln es in Kohlensäure und Wasser. Mit Wasser und Bleisuperoxyd in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, liefert es kohlen-saures und ameisen-saures Blei. Dimethylenoxyd.

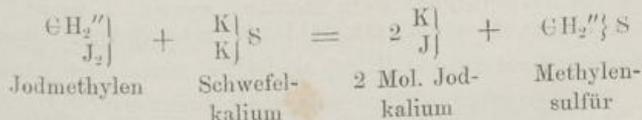
Bei der Behandlung mit Ammoniak liefert es eine organische Base von der empirischen Formel  $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_4$ . Sie wurde Hexamethylenamin genannt. Eine rationale Formel lässt sich vorläufig dafür nicht aufstellen. Hexamethylenamin und Methylenitan.

Bei der Behandlung mit Barytwasser endlich bildet sich eine amorphe, süß schmeckende, zuckerähnliche, aber optisch inactive und gährungs-unfähige Substanz, welche den Namen Methylenitan erhalten hat. Die Analyse führt zu der Formel  $\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_6$ .

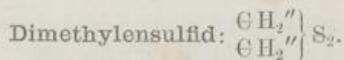
Das Dimethylenoxyd erhält man auch beim Erhitzen des essigsaurer Aethylenäthers mit Silberoxyd allein und beim Erhitzen des genannten Aethers mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C., beim Erhitzen von glycol-saurem und diglycol-saurem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure, endlich beim Kochen von Monochlormethyläther mit Wasser.

Methylensulfür:  $\left. \begin{array}{c} \text{C H}_2'' \\ \text{S} \end{array} \right\} \text{S}$ .

Lässt man auf Methylenjödür eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium einwirken, so erhält man nach der Formelgleichung: Methylen-sulfür.



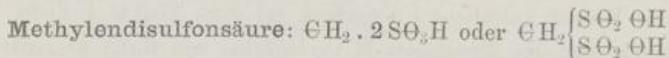
als weisses, lockeres, in indifferenten Lösungsmitteln beinahe unlösliches Pulver. Auch bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Zink und Salzsäure (*H in statu nascendi*) wird dieser Körper erhalten. Erhitzt man das Methylensulfür auf 150° C., so verwandelt es sich in



Dimethylensulfid.

Feine klinorhombische Prismen, erst über 200° C. schmelzend, aber sich auch bei niedrigerer Temperatur verflüchtigend. Es riecht zwiebelartig und löst sich in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Entsteht beim Erhitzen von Methylensulfür auf 150° C.



Methylendisulfonsäure.

Diese Säure, auch als Disulfomethylensäure, Disulfometholsäure, Methionsäure, methylenschweifige Säure bezeichnet, bildet sich auf mehrfache Weise: bei der Behandlung von Alkohol oder Aether mit Schwefelsäureanhydrid und bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid, Methylcyanür und auf Milchsäure.

Krystallisirt in äusserst zerfliesslichen langen Nadeln, ihre Lösungen sind stark sauer. Sie ist sehr beständig und wird durch Kochen mit Salpetersäure nicht verändert. Giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze. Chlorbaryum scheidet aus ihren Lösungen sofort methylendisulfonsauren Baryt:  $\text{C H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{S O}_2 \text{ O} \\ \text{S O}_2 \text{ O} \end{array} \right. \text{Ba}''$ , in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Derselbe lässt sich aus kochender Salzsäure unzersetzt umkrystallisiren.

## Aethylenverbindungen.

Radical: Aethylen  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

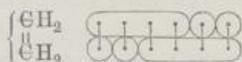
Die Theorie der chemischen Structur sieht, wie bereits S. 42 gezeigt wurde, die mögliche Existenz zweier ungesättigter Moleküle von der Formel  $\text{C}_2\text{H}_4$  voraus, nämlich:



Verschiedene Structur des Aethylens und Aethylidens.

worin die Punkte die ungesättigten Verwandtschaftseinheiten bedeuten. In der That sind zwei Chloride von der Formel  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$  bekannt, welche als Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid bezeichnet werden. Letzterem, identisch mit einfach gechlortem Aethylchlorür und auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aldehyd  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C H}_3 \\ \text{C H O} \end{array} \right.$  darstellbar, kommt nach seinen Bildungsweisen offenbar die Structurformel  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C H}_3 \\ \text{C H Cl}_2 \end{array} \right.$  zu, für das Aethylenchlorür bleibt daher nur die Formel  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C H}_2 \text{ Cl} \\ \text{C H}_2 \text{ Cl} \end{array} \right.$  übrig. Das Aethyliden scheint für sich nicht existenzfähig zu sein, denn bei Versuchen, es aus seinen Verbindungen abzuscheiden, wandelt es sich stets in gewöhnliches Aethylen um. Aber auch über die Structur des freien Aethylens ist noch keine volle Gewissheit erlangt.

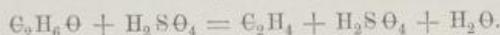
Während nämlich einige Chemiker der Ansicht sind, dass ungesättigte Moleküle auch im freien Zustande existiren können und daher dem freien Aethylen die Structurformel  $\begin{matrix} \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C H}_2 \end{matrix}$  zuertheilen, stellen andere Chemiker die Möglichkeit freier ungesättigter Moleküle in Abrede und erklären sich die Existenzfähigkeit des freien Aethylens durch doppelte Bindung der Kohlenstoffatome, was in nachstehender Formel und ihrer graphischen Darstellung zum Ausdruck kommt:



Bei den höheren Homologen des Aethylens wächst die Zahl der so möglichen Isomeren, aber alle diese Betrachtungen bewegen sich noch so ausschliesslich auf dem Gebiete der Speculation, dass selben an diesem Orte zu viel Raum zu geben nicht am Platze wäre.

**Freies Aethylen. Oelbildendes Gas. Elaylgas:**  $\begin{matrix} \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C H}_2 \end{matrix}$ .

Die Eigenschaften dieses coëriblen Gases und seine praktischen Beziehungen sind bereits im I. Bande dieses Werkes 3te Aufl. S. 338 ausführlich erörtert. Dasselbe gilt von seinem Vorkommen und seinen Bildungsweisen. Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Aethylalkohol und 5 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Bd. I, 3te Aufl. S. 339 u. 346). Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium liefert das Aethylen Ameisensäure und Oxalsäure. Bei beginnender Rothgluth dagegen vereinigt es sich mit Wasserstoff zu  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Während bei den Alkoholen der Methylreihe die Alkohole selbst der Ausgangspunkt für die übrigen Derivate sind, verhält es sich bei den Alkoholen der Form  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$  anders. Hier sind es die Radikale selbst: die Kohlenwasserstoffe der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , welche zur Darstellung der übrigen Derivate und namentlich der Alkohole dienen. Wir werden daher die Verbindungen des Aethylens in genetischer Weise entwickeln.

Aethylen vereinigt sich mit 2 At. Cl, Br und J direct zu Aethylenchlorid, Aethylenbromid und Aethylenjodid.

**Aethylenchlorid:**  $\begin{matrix} \text{C H}_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{C H}_2 \text{Cl} \end{matrix} = \text{C}_2\text{H}_4 \text{Cl}_2.$

Das Aethylenchlorid stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. Sie siedet bei  $85,5^\circ\text{C}$ ., ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether aber leicht löslich. Angezündet brennt sie mit grün gesäumter Flamme und wird in der Rothgluth in Kohle, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlegt.

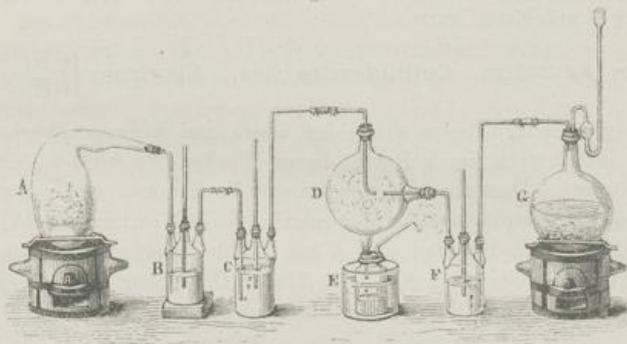
Aethylenchlorid (Oel der holländischen Chemiker).

Durch weingeistige Kalilösung wird dem Aethylenchlorid Chlorwasserstoff entzogen und es entsteht die Verbindung  $C_2H_3Cl$ , einfach gechlortes Aethylen. Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorid entstehen Substitutionsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Diese Verbindung hat den Namen Oel der holländischen Chemiker erhalten, weil sie 1795 von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt wurde.

*Darstellung.* Man erhält sie durch directe Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas und durch Behandlung von Aethylenalkohol mit Phosphorchlorid. Den zur ersteren Darstellung geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 5.

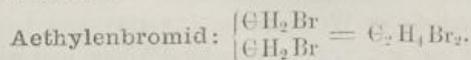
Fig. 5.



In der Retorte *A* entwickelt man aus einem Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure Aethylengas, leitet dasselbe in *B* durch concentrirte Schwefelsäure, um es von Alkohol- und Aetherdämpfen zu befreien, hierauf in *C* durch Kalilauge, um schweflige Säure und Kohlensäure zu binden, von wo es in den Ballon *D* gelangt. In dem Kolben *G* entwickelt man auf bekannte Weise Chlorgas und wäscht es in *F* mit Wasser. So wie die beiden Gase in dem Ballon *D* sich mischen, verbinden sie sich zu Aethylenchlorid, welches in Tropfen in die kalt gehaltene Flasche *E* rinnt. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Rectification wird es gereinigt.

Aethylenchlorid.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aldehyd, sowie durch die Behandlung von Aethylchlorür mit Chlor bildet sich eine mit dem Aethylenchlorid isomere Verbindung, das Aethylenchlorid  $\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2HCl_2 \end{matrix}$ . Dasselbe hat ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt, denn es siedet schon bei  $60^\circ C.$  und wird von alkoholischer Kalilösung beinahe gar nicht angegriffen. Es riecht dem Chloroform täuschend ähnlich.



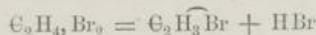
Aethylenbromid.

Farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, bei  $0^\circ C.$  zu einer weissen camphorartigen Masse erstarrend. Siedet

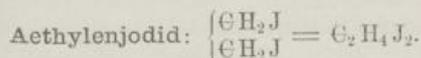
bei 129° C., löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure und hat bei 21° C. ein specif. Gewicht von 2,163.

Diese Verbindung bildet sich unmittelbar bei der Einwirkung von Brom auf ölbildendes Gas oder Aethylen.

Gegen weingeistige Kalilösung verhält es sich analog dem Aethylenchlorid. Es bildet sich nämlich einfach gebromtes Aethylen oder Bromäthylen:



Dieses zerfällt mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt in Aethylen,  $C_2H_2$  und Bromwasserstoff.

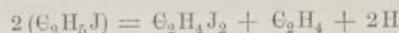


Lange, seidenglänzende, bei 70° C. schmelzende, in einer Atmosphäre von ölbildendem Gase sublimirbare Nadeln. Aethylenjodid.

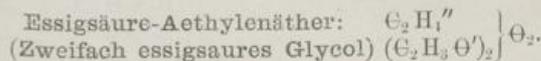
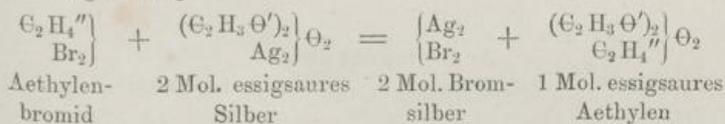
Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, beim Aufbewahren allmählich, bei 85° C. sogleich in Aethylen und Jod zerfallend.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung ähnlich wie die vorhergehenden Verbindungen.

Das Aethylenjodid bildet sich durch directe Einwirkung von Jod auf ölbildendes Gas im Sonnenlichte und bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Hitze:

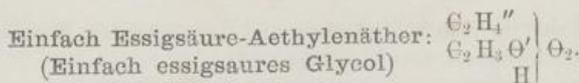


Behandelt man Aethylenbromid oder Jodid mit essigsaurem Silber, so wird Jod- oder Bromsilber abgeschieden und essigsaures Aethylen oder Essigsäure-Aethylenäther gebildet. Der Vorgang erfolgt nach der Formelgleichung:



Farblose Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, bei höherer Temperatur schwach nach Essigsäure riechend. Siedet bei 185° C. und destillirt unzersetzt über. Der Essigsäure-Aethylenäther ist vollkommen neutral, schwerer als Wasser und in diesem wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Basen zerfällt er in essigsaure Salze und Aethylenalkohol. Essigsäure-Aethylenäther (zweifach essigsaures Glycol).

Zur Reindarstellung des essigsauren Aethylens destillirt man, nach der Trennung des gebildeten Bromsilbers, das Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf essigsaures Silber, fängt das zwischen 160° bis 200° C. übergehende besonders auf und rectificirt das durch Essigsäure noch saure Destillat wiederholt über Bleioxyd. Darstellung.



Einfach-Essigsäure-Aethylenäther.

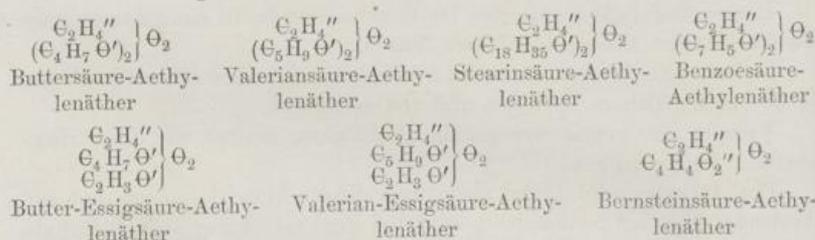
Derselbe ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und mischbar mit letzterem und mit Alkohol. Siedet bei 182° C.

Diese Verbindung steht zum Aethylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie ein saures Salz zu einer zweibasischen Säure.

Man erhält den einfach Essigsäureäthylenäther leicht durch Erwärmen von Aethylenbromid mit einer alkoholischen Auflösung von essigsäurem Kali, ebenso bildet er sich beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Aethylenalkohol.

Weitere zusammengesetzte Aether des Aethylens.

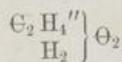
Von weiteren zusammengesetzten Aethern des Aethylenalkohols sind nachstehende dargestellt:



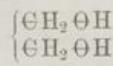
Da diese Verbindungen ausschliesslich nur von theoretischem Interesse sind, so möge ihre Aufzählung genügen. Aus obigen Formeln ersieht man, dass auch gemischte zusammengesetzte Aethylenäther, d. h. solche dargestellt werden können, in welchen die beiden typischen H-Atome des Aethylenalkohols durch zwei verschiedene einatomige Säureradiale vertreten werden können.

Aethylenalkohol.

Syn. Glycol, Aethylglycol.

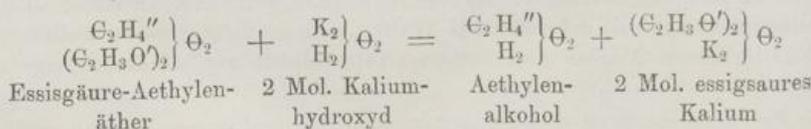


Typenformel.



Structurformel.

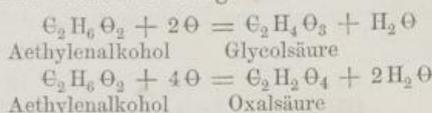
Lässt man auf Essigsäure-Aethylenäther Kali einwirken, so bildet sich Aethylenalkohol nach der Formelgleichung:



Aethylenalkohol (Glycol).

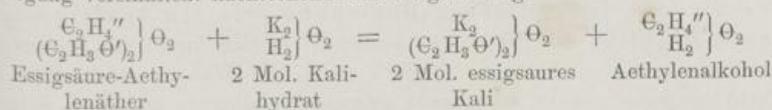
Der Aethylenalkohol stellt eine wasserhelle, etwas dickliche, süß schmeckende Flüssigkeit dar, die bei etwa 195° C. siedet und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist. Sein Dampf lässt sich ent-

zünden. Durch oxydirende Agentien wird der Aethylenalkohol in Glycol-säure und dann in Oxalsäure übergeführt:



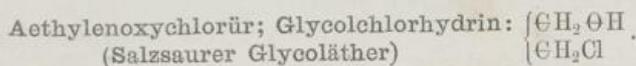
Bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Salpetersäure entsteht auch Glyoxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert er ebenfalls Oxal-säure. Beim Erhitzen mit Chlorzink Aldehyd.

Man erhält den Aethylenalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Darstellung. Essigsäure-Aethylenäther. Man erhitzt nach der, unter Wärmeentwicklung vor sich gehenden Reaction, allmählich bis auf 250° bis 260° C., wobei der Aethylenalkohol überdestillirt. Durch Rectification wird er gereinigt. Den Vorgang versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

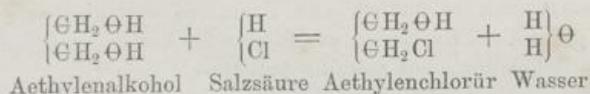


Auch bei der directen Einwirkung von Wasser auf Aethylenoxyd bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren erhält man Aethylenalkohol:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ .

Behandelt man Aethylenalkohol mit Salzsäure, so geht er in Aethylenoxychlorür über.

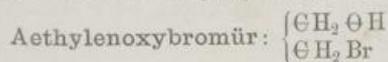


Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach dem Structurformel-Schema:



Farblose, bei 128° siedende Flüssigkeit, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Natriumamalgam (*H in statu nascendi*) verwandelt Aethylenoxychlorür in Aethylalkohol:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO} + 2\text{H} = \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Aethylenoxychlorür u. Aethylenoxybromür.

Die einfachste Darstellungsweise des Aethylenoxychlorürs besteht darin, gleiche Volumina von Aethylenoxyddampf und Salzsäuredampf zu mischen. Die Vereinigung erfolgt durch Addition. Auch

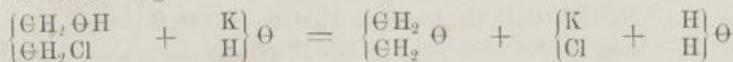


sowie Aethylenacetyloxychlorür (Glycolchloracetin):  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{array} \right.$

sind dargestellt. In letzterer Verbindung ist der Wasserstoff der Hydroxyl-Gruppe des Aethylenoxychlorürs durch das einwerthige Radical Acetyl Glycolchloracetin. ersetzt.

Aethylenäther; Aethylenoxyd:  $\text{C}_2\text{H}_4''\} \Theta$  oder  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta$ ,

wird erhalten durch Einwirkung von Kalihydrat auf Aethylenoxychlorür nach der Gleichung:



Aethylenoxychlorür    Kalihydrat    Aethylenäther    Chlorkalium    Wasser

Aethylenoxyd.

Diese dem Aldehyd isomere, aber davon wesentlich verschiedene Verbindung ist eine schon bei 13,5° C. siedende, demnach sehr flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sie verbindet sich weder mit sauren schwefligsauren Alkalien, noch giebt sie mit Ammoniak dem Aldehyd-Ammoniak analoge Verbindungen, sondern vereinigt sich mit letzterem zu starken Basen. Der Aethylenäther verhält sich in vielfacher Beziehung wie ein kräftig basisches Metalloxyd. Nicht nur verbindet er sich direct mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern, sondern auch mit Wasser unmittelbar zu Aethylenalkohol, ja er fällt sogar gewisse Metalloxyde aus ihren Salzen, so Eisenoxyd, Kupferoxyd, Thonerde und Magnesia, dagegen wird er von Kali und von Kalk aus seiner Verbindung mit Salzsäure abgetrennt.

Verhält sich wie ein basisches Metalloxyd

Erhitzt man Aethylenoxyd mit Aethylenalkohol, so vereinigen sich beide Substanzen durch einfache Addition zu complexeren, das Aethylen mehrmals enthaltenden Verbindungen, die ihrerseits polyatomige Alkohole sind (Polyäthylenalkohole s. unten).

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Aethylenoxyd sowie der Aldehyd in Weingeist über.

und vereinigt sich mit Ammoniak zu starken organischen Basen.

Mit Ammoniak vereinigt er sich direct zu starken sauerstoffhaltigen Basen (Oxyäthylenbasen s. unten).

Behandelt man es endlich mit Brom, so vereinigt es sich damit zu der in gelbrothen Krystallen anschliessenden Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_4\Theta)_2\text{Br}_2$ , die bei der Behandlung mit metallischem Quecksilber in

Diäthylenoxyd.

Diäthylenoxyd,  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\Theta_2$ , übergeht. Letzteres stellt farblose, bei + 9° schmelzende und bei 202° C. siedende, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösliche Krystalle dar; im geschmolzenen Zustande eine schwach aber angenehm riechende ölige Flüssigkeit. Verbindet sich weder mit Ammoniak noch mit Säuren.

Gemischte Aethylenäther.

Gemischte Aethylenäther. So wie die zwei Atome typischen Wasserstoffs im Aethylenalkohol durch Säureradiale vertreten werden können, so können sie auch durch einatomige Alkoholradiale oder Metalle vertreten werden. Von diesem Standpunkte ausgehend, sind derartige Verbindungen wirklich dargestellt, nämlich:

Bimethyläthylenäther	$\text{C}_2\text{H}_4''\} \Theta_2$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gewicht u. 65° C. Siedepunkt.
Biäthyläthylenäther	$\text{C}_2\text{H}_4''\} \Theta_2$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	ebenso; specif. Gewicht 0,7993, Siedepunkt 123,5.

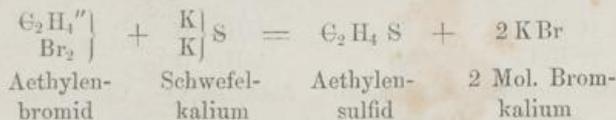
Methyläthyläthylenäther	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{C}_2\text{H}_3' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \text{O}_2$	ebenso.
Monäthyläthylenäther	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$	ätherische Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Auch den Metallverbindungen der einatomigen Alkohole, dem Kalium-Natrium-Aethylat, -Methylat etc. analoge Verbindungen des Aethylenalkohols sind dargestellt, so namentlich:

Mononatriumäthylenat	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{Na} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$	Bildet sich bei der Behandlung von Aethylenalkohol mit Natrium.
Dinatriumäthylenat	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{Na}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$	
Kaliumäthyläthylenat	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \\ \text{K} \end{array} \right\} \text{O}_2$	Entsteht bei der Behandlung von Monäthyläthylenäther mit Natrium. Feste weisse Masse.

Aethylensulfid:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$  oder  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_2 \end{array} \right\} \text{S}$ .

Diese Verbindung wird bei der Einwirkung einer alkoholischen Auflösung von Aethylenbromid auf einfach Schwefelkalium und Destillation erhalten, wobei es sich aus den übergehenden Dämpfen krystallinisch absetzt:



Weisser, pulverförmiger Körper, bei 110° C. schmelzend, bei etwa 200° C. sublimirend; verdunstet aber schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser krystallinisch gefällt.

Das Aethylensulfid verbindet sich mit Brom zu der Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SBr}_2$ .

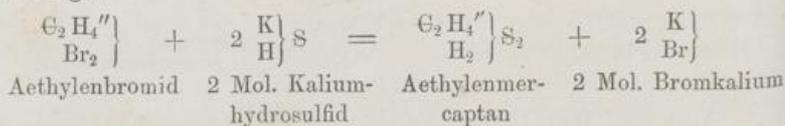
Durch Behandlung der Verbindung des Aethylensulfids mit Brom:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SBr}_2$ , mit Silberoxyd und Wasser, oder durch Kochen des Aethylensulfids mit Salpetersäure erhält man die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}\Theta$ . Farblose, rhomboëdrische, in Wasser lösliche Krystalle.

Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren entsteht die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}\Theta_2$ , unlöslich in Wasser, löslich in concentrirter Salpetersäure, woraus sie sich unverändert in kleinen Krystallen abscheidet.

Aethylensulfhydrat:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2$  oder  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2\text{SH} \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{SH} \end{array} \right\}$   
(Aethylenmercaptan)

Das Aethylenmercaptan bildet sich in ganz analoger Weise wie das Aethylmercaptan, nämlich durch Einwirkung von Aethylenbromid auf

eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrosulfid nach folgender Formelgleichung:

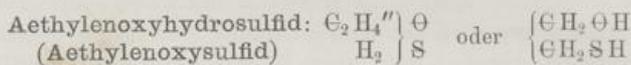


Aethylen-  
mercaptan.

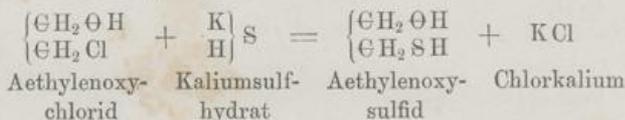
Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,123 specif. Gewicht, bei 146° C. siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Auch in Kalilauge löst es sich und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden. Scheint sich mit Ammoniak verbinden zu können. Mit den Salzen der schweren Metalle giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge.

Das Aethylenbleimercaptid,  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4'' \\ \text{Pb}'' \end{array} \right\} \text{S}_2$ , ist ein eigelber Niederschlag.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure geht das Aethylenmercaptan in Disulfoäthylensäure über.



Behandelt man Aethylenoxychlorid mit Kaliumsulfhydrat, so erhält man diese Verbindung nach der Formelgleichung:



als eine farblose schwere Flüssigkeit, die nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol löslich ist und dem Mercaptan ähnlich riecht. Durch Salpetersäure wird das Aethylenoxysulfid in Isäthionsäure (siehe unten) verwandelt.

Auch ein dem Diäthylenoxyd entsprechendes:

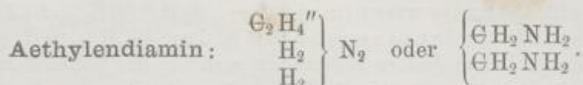
Diäthylen-  
sulfid.

Diäthylensulfid:  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2$ , ist dargestellt.

#### Stickstoffbasen des Aethylens.

Stickstoff-  
basen des  
Aethylens.

Das Aethylen lässt sich so wie das einatomige Aethyl in das Molekül des Ammoniaks oder des Ammoniums einführen und erzeugt so Substanzen von ausgesprochen basischem Charakter. Durch die zweiatomige Natur des Aethylens ist es aber bedingt, dass diese Basen sich vom secundären Typus Ammoniak oder Ammoniumoxydhydrat ableiten, demnach Diaminbasen oder Diammoniumbasen sind. Ihre Bildungsweisen sind in der Regel analog denjenigen der Aminbasen der einatomigen Alkoholradicale.

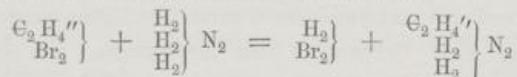


Das Aethylendiamin ist eine farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Es reagirt stark alkalisch, neutralisirt Säuren vollkommen und siedet bei 120° C. Specifisches Gewicht des Dampfes: 2,00.

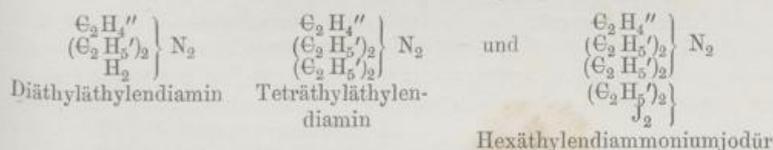
Aethylendiamin.

Das Aethylendiamin ist eine zweisäurige Base wie die Diamine überhaupt und bildet mit 2 Mol. Säure krystallisirbare Salze. Mit 1 Mol. Wasser verbindet es sich zu einem schwer zersetzbaaren Hydrat. Salpetrige Säure zersetzt das Aethylendiamin unter Entwicklung von Stickgas; es bilden sich dabei Oxalsäure, Aethylenoxyd und als intermediäres Product: ein nicht näher untersuchter krystallisirbarer Körper.

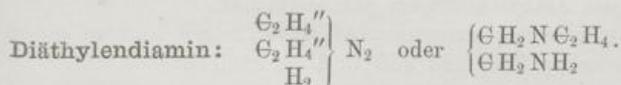
Das Aethylendiamin bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromür oder -jodür auf Ammoniak nach der Formelgleichung:



Durch successive Behandlung des Aethylendiamins mit Aethyljodür entstehen die gemischten Diamine:



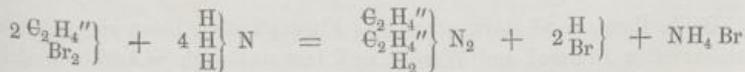
Letztere Verbindung, das Jodür einer Diammoniumbase, nimmt weiteres Aethyl als eine gesättigte Verbindung nicht mehr auf.



Farblose, bei 170° C. siedende Flüssigkeit. Ihre Dampfdichte ist 2,9, was mit obiger Formel übereinstimmt.

Diäthylendiamin.

Das Diäthylendiamin bildet sich bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Ammoniak in den Verhältnissen nachstehender Formelgleichung:



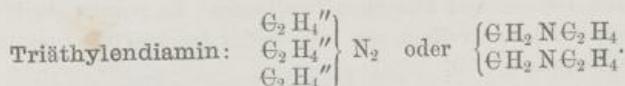
Bei der Behandlung mit Jodäthyl liefert das Diäthylendiamin eine flüchtige Base und eine nicht flüchtige Diammoniumbase: Diäthyläthylendiamin  $(\text{C}_2\text{H}_4'')_2(\text{C}_2\text{H}_5')_2\text{N}_2$  und

Teträthyläthylendiammoniumjodür:  $(\text{C}_2\text{H}_4'')_2(\text{C}_2\text{H}_5')_4\text{N}_2\text{J}_2$ .

Jodmethyl verhält sich gegen die Aethylendiamine ganz analog dem Jodäthyl; es erzeugt leicht krystallisirbare gemischte Basen, so z. B.:

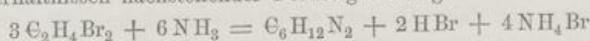
290 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Hexamethyläthylendiammoniumjodür:  $C_2H_4''(CH_3')_6N_2J$  und Tetramethyldiäthylendiammoniumjodür:  $(C_2H_4'')_2(CH_3')_4N_2J$ . Diese und alle ähnlichen Jodüre verwandeln sich bei der Behandlung mit Silberoxyd in leicht lösliche sehr ätzende Basen, deren in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalze in Prismen krystallisiren.



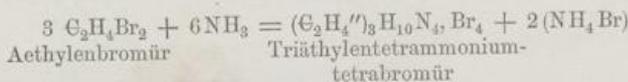
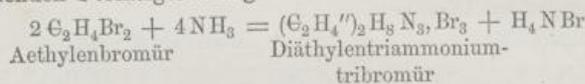
Triäthylendiamin. Diese Base stellt eine bei 210° C. siedende, noch wenig studirte Flüssigkeit dar.

Man erhält sie bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Ammoniak in den Verhältnissen nachstehender Formelgleichung:



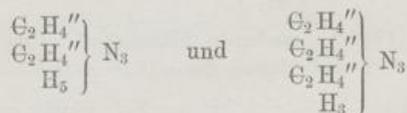
Die bromwasserstoffsäuren Salze sämmtlicher Aethylendiamine werden durch Kali zersetzt; die freigewordenen Basen vereinigen sich dabei aber mit Wasser zu Hydraten, welche erst durch Destillation über festes Aetzkali ihr Hydratwasser verlieren und durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Triamine und Tetramine des Aethylens. Sie bilden sich bei der Einwirkung der Bromüre des Aethylens auf Ammoniak nach den nachstehenden Formelgleichungen:



Diäthylentriammoniumbromür und Triäthylentetrammoniumtetrabromür finden sich in der That unter den Producten der Einwirkung des Aethylenbromürs auf Ammoniak.

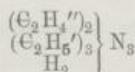
Destillirt man das erstgenannte Tribromür mit Kali, so gehen Triaminbasen zwischen 200° und 230° C. über, nämlich:



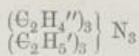
Diäthylentriamin                      Triäthylentriamin

Diäthylentriamin und Triäthylentriamin. Beide Basen sind stark alkalische Flüssigkeiten, lösen sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Wasser, sind fast unlöslich in Aether und bilden weniger leicht Hydrate wie die Diamine. Das Diäthylentriamin siedet annähernd bei 208°, das Triäthylentriamin bei 216° C. Sie bilden mit Säuren drei Reihen von Salzen mit 1, 2 und 3 Mol. Säure. Die Salze sind meist prachtvoll krystallisirt. Auch die Platindoppelsalze zeichnen sich durch eminente Krystallisationsfähigkeit aus.

Auch gemischte Triaminbasen des Aethylens sind dargestellt, so z. B.:



Diäthyltriäthyltriämin



Triäthyltriäthyltriämin

Triäthylentetramin,  $(\text{C}_2\text{H}_4'')_3 \left. \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{H}_6 \end{array} \right\} \text{N}_4$ , ist noch wenig studirt; sein Platindoppelsalz, Triäthylentetrammonium-Platinchlorid, ist ein blassgelbes amorphes Pulver.

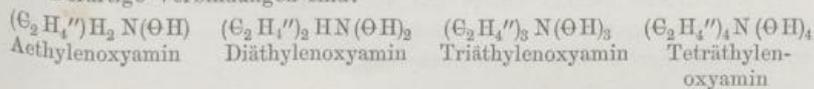
Die Zahl der bisher dargestellten mehratomigen Ammoniak- und Ammoniumbasen des Aethylens ist bereits eine sehr beträchtliche; da aber alle diese Körper vorläufig nur ausschliesslich theoretisches Interesse beanspruchen können, so mag die Anführung der oben erwähnten genügen. Sie erläutern hinreichend die vor allem wichtige Thatsache, dass die mehratomigen Alkoholradicale, indem sie mehrere Ammoniakmoleküle zusammenzuankern vermögen, eine noch weit grössere Anzahl von Basen liefern können, wie die einatomigen Alkoholradicale, sowie dass wir durch sie zu immer höher und höher zusammengesetzten Verbindungen dadurch gelangen, dass der typische Wasserstoff aller dieser polyatomigen Ammoniak- und Ammoniumbasen durch andere einatomige Alkoholradicale vertretbar ist.

## Oxyäthylenbasen.

Durch die Behandlung von Aethylenoxyd mit concentrirtem wässrigem Ammoniak bilden sich durch einfache Synthese: durch directe Vereinigung der Moleküle des Aethylenoxydes und des Ammoniaks Verbindungen von stark basischen Eigenschaften, welche man Oxyäthylenbasen oder auch wohl Aethylenoxamine genannt hat.

Diese Basen bilden sich übrigens auch bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak, oder von Aminbasen auf Aethylenoxychlorür.

Derartige Verbindungen sind:



Eine hierher gehörige Verbindung ist auch Aethyltrimethyloxyamin oder Oxäthyltrimethylammoniumoxydhydrat:  $(\text{C}_2\text{H}_3'')_3 (\text{C}_2\text{H}_4'')$   $(\text{OH})\text{N}(\text{OH})$ , eine starke Base, deren Bromverbindung man bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenbromür durch einfache Addition:  $(\text{C}_2\text{H}_3'')_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_4''\text{Br}_2$  und deren Chlorverbindung man auf ähnliche Weise durch Einwirkung von Aethylenoxychlorür auf Trimethylamin erhält. Diese Base gewinnt ein besonderes Interesse dadurch, dass sie als Bestandtheil des Nervengewebes und der Galle nachgewiesen wurde. Wir werden sie unter der Bezeichnung: Neurin weiter unten beschreiben.

Diäthylen- und Triäthylenoxamin werden durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd erhalten, Aethylenoxyamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxychlorür.

Die Oxyäthylenbasen sind noch sehr unvollkommen beschrieben. Im freien Zustande stellen sie syrupartige Flüssigkeiten von deutlich alkalischer Reaction dar, welche die Salzsäure unter Bildung krystallisirbarer Salze neu-

Oxyäthylenbasen.

Aethyltrimethyloxyamin ist identisch mit Neurin.

## 292 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

tralisiren und sich mit Platinchlorid zu ebenfalls krystallisirbaren gelben Doppelsalzen vereinigen.

Behandelt man Triäthylenoxyamin mit 1, 2, 3 und 4 Mol. Aethylenoxyd, so entstehen sauerstoffhaltige Basen von immer zunehmender Complication und in dem Maasse, als sich das Aethylenoxyd in diesen Verbindungen anhäuft, schwächt sich ihr basischer Charakter ab. Die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze und namentlich ihrer Platindoppelsalze nimmt in gleichem Maasse ab. Es tritt also auch hier die bezeichnende Eigenthümlichkeit des Aethylens als eines zweiatomigen Alkoholradicals auf, sich in Verbindungen anzuhäufen.

### Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

Phosphor-  
und Arsen-  
basen des  
Aethylens.

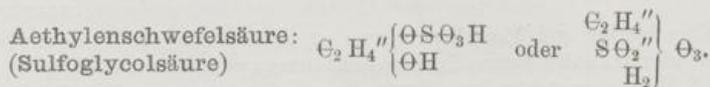
Die Phosphor- und Arsenderivate der einatomigen Alkoholradicale, wie des Aethyls, Methyls u. s. w., erhält man bekanntlich durch die Einwirkung von Phosphorchlorür, oder Arsenchlorür auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale (Zinkäthyl, Zinkmethyl u. s. w.). Man erhält auf diese Weise Triäthylphosphin, Trimethylphosphin, Triäthylarsin etc.

Behandelt man in analoger Weise Aethylenbromür:  $C_2H_4Br_2$ , mit Triäthylphosphin oder Triäthylarsin, so erhält man, wie dies aus der nun schon wiederholt constatirten Eigenthümlichkeit des Aethylens, sich in Verbindungen anzuhäufen, von vornherein zu erwarten ist, zahlreiche basische phosphor- und arsenhaltige Aethylderivate. Da die Zahl und die complexe Zusammensetzung derselben für den Anfänger geradezu verwirrend ist, und sie nur theoretisches Interesse, in diesem Sinne aber allerdings ein hohes, beanspruchen können, so beschränken wir uns darauf, die Existenz derartiger Verbindungen zu constatiren.

### Sulfonsäuren des Aethylens.

Sulfonsäuren  
des  
Aethylens.

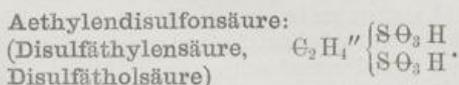
Wir zählen hierher einige auf verschiedene Weise unter der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids entstehende Verbindungen des Aethylens.



Aethylen-  
schwefel-  
säure.

Diese Säure ist nur in Gestalt ihres Barytsalzes bekannt, welches man erhält, wenn man Aethylenalkohol mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt sättigt und zur Krystallisation abdampft. Durch Erhitzen mit Barytwasser zerfällt das Salz in schwefelsauren Baryt und Aethylenalkohol.

Die Säure ist einbasisch.



Aethylen-  
disulfon-  
säure.

Schwierig krystallisirbare, zerfliessliche, in Wasser lösliche, stark sauer reagirende und schmeckende Masse.

Aethylendisulfonsaurer Baryt:  $C_2H_4Ba''S_2O_6$ , krystallisirt in sechsseitigen Blättern und lässt sich aus verdünnter kochender Salpetersäure unzersetzt umkrystallisiren. Leicht löslich in Wasser.

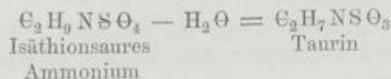
Man erhält die Aethylendisulfonsäure auf mehrfache Weise. So bei der Behandlung des Aethylsulfhydrats, des Oxysulfocarbonsäure-Aethylenäthers und des Sulfocarbonsäure-Aethylenäthers mit concentrirter Salpetersäure und durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Propionamid oder auf Aethyleyanür (Propionitril).

Isäthionsäure:  
(Aethylschweflige Säure)  $C_2H_4'' \begin{cases} \ominus H \\ | \\ S O_3 H \end{cases}$

In Wasser ungemein leicht lösliche, zerfliessliche Krystallnadeln, kann in Wasser gelöst gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, wodurch sie sich von der isomeren Aetherschwefelsäure unterscheidet. Isäthion-  
säure.

Ihre Salze sind meist leicht krystallisirbar und in Wasser löslich.

Der isäthionsaure Baryt krystallisirt in kleinen glänzenden Blättern, und zersetzt sich erst beim Erhitzen über  $300^\circ C$ . Isäthionsaures Ammoniak,  $C_2H_5(NH_4)SO_3$ , krystallisirt in rhombischen Tafeln. Beim Erhitzen auf  $200^\circ C$ . liefert dieses Salz unter Verlust von 1 Mol. Wasser Taurin, einem sehr interessanten bei Gelegenheit der Gallenbestandtheile näher zu beschreibenden Körper.



Die Isäthionsäure ist, wie aus ihrer Formel hervorgeht, eine mehratomige aber nur einbasische Säure, d. h. ihre Salze enthalten nur 1 Mol. Metall. Dies erklärt sich aus obiger Structurformel, welche zeigt, dass von den beiden extraradicalen Wasserstoffatomen der Isäthionsäure nur eines dem Schwefelsäurereste, das andere dagegen einer mit dem Radical verbundenen Hydroxylgruppe angehört.

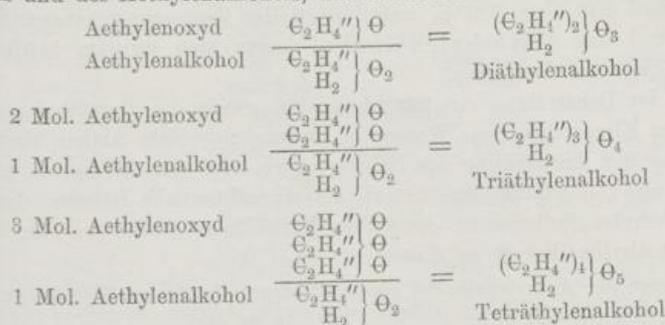
Behandelt man isäthionsaures Kali mit Phosphorchlorid, so erhält man eine chlorhaltige Verbindung von der Formel  $C_2H_4S O_3 Cl_2$ , welche man als das Chlorid des Radicals der Isäthionsäure, als  $C_2H_4 \begin{cases} Cl \\ | \\ S O_3 Cl \end{cases}$  betrachten kann. Nach einer anderen Anschauung wäre dieser chlorhaltige Körper das Chlorid der chloräthylschwefligen Säure:  $\begin{cases} C_2H_5 Cl \\ | \\ C_2H_5 S O_3 Cl \end{cases}$  und in der That lässt sich daraus freie chloräthylschweflige Säure  $\begin{cases} C_2H_5 Cl \\ | \\ C_2H_5 S O_3 \ominus H \end{cases}$  und durch Behandlung mit Ammoniak Taurin gewinnen.

Man erhält die Isäthionsäure beim Kochen von Aethionsäure, sowie des schwefelsauren Aethyls mit Wasser, bei der Behandlung von äthylschwefelsaurem Baryt mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid, bei der Behandlung von Aethylenoxysulfid (Aethylenmonosulfhydrat) mit Salpetersäure und bei der Behandlung des Taurins mit salpetriger Säure, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf absoluten Alkohol oder Aether, endlich durch Erwärmen von Aethylenoxychlorür mit schwefligsaurem Kali:



bilden und durch Oxydationsmittel in eigenthümliche Säuren übergehen, aber das Radical Aethylen mehrmals enthalten. Man hat diese merkwürdigen Verbindungen Polyäthylenalkohole genannt.

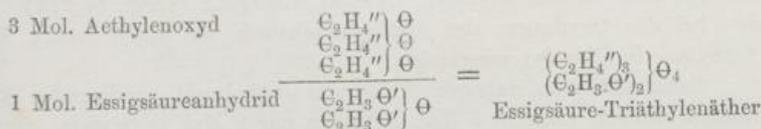
Sie entstehen durch einfache Addition der Moleküle des Aethylenoxyds und des Aethylenalkohols, wie nachstehende Formeln erläutern:



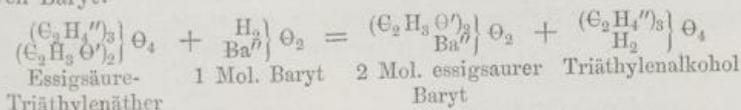
und so weiter. Auch diese Verbindungen geben einen Beweis für die Neigung des Aethylens, sich in Verbindungen anzuhäufen. Die Polyäthylenalkohole bilden sich übrigens auch noch auf andere Weise, so beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit wasserfreien Säuren, wobei ihre zusammengesetzten Aether entstehen, die durch Behandlung mit Baryt in das Barytsalz der angewandten Säure und Polyäthylenalkohole übergehen.

So giebt Aethylenoxyd (3 Mol.) und Essigsäureanhydrid (1 Mol.)

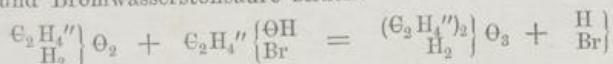
Essigsäure-Triäthylenäther:



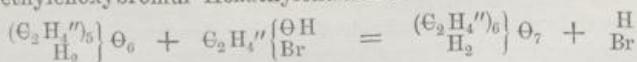
und dieser liefert mit Barythydrat behandelt Triäthylenalkohol und essigsauren Baryt:



Endlich erhält man die Polyäthylenalkohole beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit Aethylenoxydbromür, wobei sich zunächst Diäthylenalkohol und Bromwasserstoffsäure bilden:



Diäthylenalkohol nun abermals mit Aethylenoxydbromür behandelt liefert Triäthylenalkohol und so fort. So giebt Pentäthylenalkohol und Aethylenoxydbromür Hexäthylenalkohol:





rürs, welche man durch weitere Einwirkung des Chlors auf letztere Verbindung im Sonnenlichte erhält und die mit den S. 172 beschriebenen Substitutionsderivaten des Chloräthyls isomer, allein in ihrem chemischen Verhalten und ihren physikalischen Charakteren, wie z. B. Siedepunkt, davon wesentlich verschieden sind.

Da diese Verbindungen nur theoretisches Interesse beanspruchen können, wird ihre Anführung genügen.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}''$ einfach	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2''$ zweifach	$\text{C}_2\text{HCl}_3''$ dreifach	$\text{C}_2\text{Cl}_4''$ vierfach
gechlortes Aethylen			
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2''$ einfach	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3''$ zweifach	$\text{C}_2\text{HCl}_4''$ dreifach	$\text{C}_2\text{Cl}_5''$ vierfach
gechlortes Aethylenchlorür			
$\text{C}_2\text{Cl}_4''$ $\text{Br}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}''$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{J}''$	$\text{C}_2\text{Br}_4''$
vierfach gechlortes Aethylenbromür	einfach gebromtes Aethylen	einfach gejodetes Aethylen	vierfach gebromtes Aethylen
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2''$ einfach gebromtes Aethylenbromür			

Vierfach gechlortes Aethylen ist identisch mit Einfach-Chlorkohlenstoff, vierfach gechlortes Aethylenchlorür identisch mit Anderthalb-Chlorkohlenstoff oder Kohlensesquichlorid, vergl. Bd. I, 3. Aufl. S. 352.

## Propylenverbindungen.

Radical Propylen:  $\text{C}_3\text{H}_6''$ .

Während die Theorie der chemischen Structur bei dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_2\text{H}_4$  zwei Isomerien vorausieht, wie S. 280 gezeigt wurde, sind für den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_3\text{H}_6$  bereits vier Fälle der chemischen Structur möglich, welche nachstehende Formeln erläutern:

I.	II.	III.	IV.
$\begin{cases} \text{C}\text{H}_2 \\ \text{C}\text{H}_2 \\ \text{C}\text{H}_2 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{H}_2 \\ \text{C}\text{H}.. \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{H} \\ \text{C}\text{H}_2 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}.. \\ \text{C}\text{H}_3 \end{cases}$

Da aber vorläufig nur ein Propylen bekannt und die chemische Structur dieses einen Propylens noch keineswegs sicher ermittelt ist, so verzichten wir auf ein weiteres Eingehen auf diese Betrachtungen.

Freies Propylen. Propylengas:  $\text{C}_3\text{H}_6''$ .

Das Propylen ist ein farbloses, dem ölbildenden Gase ähnliches, Propylen, süßlich schmeckendes und erstickend riechendes Gas von 1,498 specifi-

schem Gewicht, welches sich durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Es wird von Wasser schwierig, leicht aber von Alkohol und Eisessig absorbirt, ebenso von rauchender und concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte Lösung des Propylengases in Schwefelsäure giebt beim Erhitzen Isopropylalkohol. Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure auf 400° C. geht es in Isopropylchlorür,  $C_3H_7Cl$ , über:  $C_3H_6 + HCl = C_3H_7Cl$ , mit Jodwasserstoff behandelt, liefert es Isopropyljodür.

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert es Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure.

Bildung.

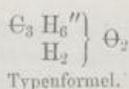
Das Propylengas bildet sich auf mannigfache Weise; so z. B., wenn man die Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr leitet, bei der Destillation der Valeriansäure und anderer flüchtiger Säuren dieser homologen Reihe mit Natronkalk, bei der Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor (s. unten), bei der Behandlung des Allyljodürs mit Salzsäure und Zink, beim Erwärmen von Allyljodür mit wässriger Jodwasserstoffsäure:  $C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + 2J$ , bei der Behandlung von Isopropyljodür mit alkoholischer Kalilauge:  $C_3H_7J - HJ = C_3H_6$ , bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf Allyljodür neben Aethylen, bei der Einwirkung des einfach Chlorkohlenstoffs:  $CCl_4$ , auf Zinkäthyl ebenfalls neben Aethylen, endlich bei der Destillation eines Gemenges von essigsäurem und oxalsäurem Kali.

Darstellung.

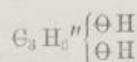
Die einfachste Art seiner Darstellung besteht darin, Allyljodür,  $C_3H_5J$ , in einem Kolben mit rauchender Salzsäure und Quecksilber zusammenzubringen und das beim gelinden Erwärmen entweichende Propylengas aufzufangen.

## Propylenalkohol.

Syn. Propylglycol.



Typenformel.



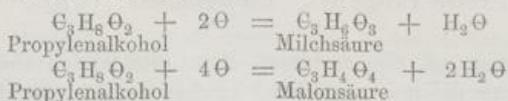
Structurformel.

Propylen-  
alkohol  
(Propyl-  
glycol)

Farblose, ölige, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche, dickliche Flüssigkeit von süßem, hintennach etwas empyreumatischem Geschmack. Siedet bei 188° C., und hat bei 0° C. ein spezifisches Gewicht von 1,051.

Geht durch  
vorsichtig  
geleitete  
Oxydation  
in Milch-  
säure über.

Bei sehr energischer Einwirkung oxydirender Agentien wird der Propylenalkohol zu Glycolsäure und Oxalsäure, bei vorsichtig geleiteter dagegen zu Milchsäure oxydirt. Die Milchsäure ist die dem Propylenalkohol entsprechende intermediäre Säure, während die der Oxalsäure homologe die Malonsäure ist:





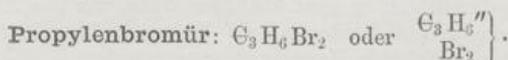
300 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

gases auf Propylengas bildet, ist weiter nichts bekannt, als dass es eine bei 104° C. siedende Flüssigkeit von 1,151 specif. Gewicht ist.

Durch weitere Einwirkung von Chlor kann in ihr der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzt werden. Durch alkoholische Kalilösung wird dem Propylenchlorür 1 Mol. HCl entzogen, wodurch es in einfach gechlortes Propylen übergeführt wird:



Nach dieser Reaction könnte man das Propylenchlorür als:  $C_3H_5Cl$ , HCl, d. h. als Allylchlorür-Chlorwasserstoff betrachten.

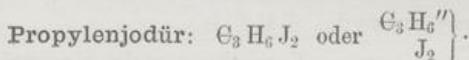


Propylenbromür.

Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,974 specifischem Gewicht. Siedet bei 145° C., und wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Wird durch directe Einwirkung von Brom auf Propylengas, so lange noch Entfärbung stattfindet, erhalten.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung analog dem Propylenchlorür, und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Propylenalkohols.

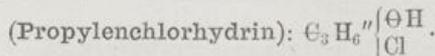


Propylenjodür.

Farblose, ätherische Flüssigkeit von 2,49 specif. Gewicht, sich an der Luft und am Lichte rasch zersetzend und dann die Augen zu Thränen reizend. Bei — 10° C. wird es noch nicht fest. Mit weingeistigem Kali liefert es Propylen und eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Propylengas und Jod im Sonnenlicht, oder unter Erwärmung auf 50° bis 60° C. auf einander einwirken.

**Propylenoxychlorür; Einfach salzsaurer Propylenäther:**



Propylenoxychlorür.

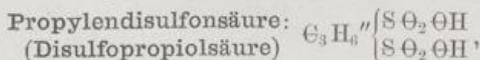
Neutrale, ätherartig riechende, etwas süßschmeckende Flüssigkeit von 1,13 specif. Gewicht. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Kali erhitzt Chlorkalium und Propylenäther.

Bildet sich bei der Behandlung von Propylenalkohol mit trockenem, salzsaurem Gas.

Propylen-sulfür.

Auch ein Propylensulfür:  $C_3H_6S$ , ist dargestellt und zwar durch Einwirkung von einfach Schwefelnatrium auf Propylenbromür. Es ist ein weisses, amorphes, dem Aethylensulfür äusserst ähnliches Pulver.

Endlich gehört noch zu den Propylenverbindungen die



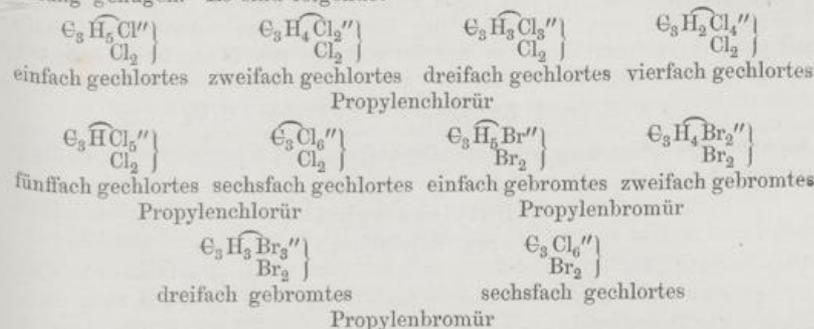
Disulfopropiolsäure.

die man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Butyramid erhält. Die Säure ist isolirt nicht dargestellt. Von ihren Salzen nur das Barytsalz.

Substitutionsderivate des Propylens.

Dieselben sind ebenso zahlreich, wie die des Aethylens. Praktisches Interesse hat keines, es wird daher zur theoretischen Orientirung ihre Aufzählung genügen. Es sind folgende:

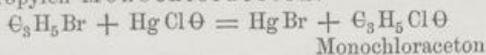
Substitutionsderivate des Propylens.



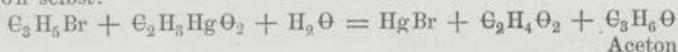
Diesen Verbindungen kann man durch alkoholische Kalilösung einen Theil des Chlors und Broms wieder entziehen. Behandelt man Propylenchlorür in dieser Weise, so erhält man Monochlorpropylen nach der Formelgleichung:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2 - \text{HCl} = \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ .

Behandelt man in derselben Weise Propylenbromür, so erhält man Monopropylen.

Bei der Behandlung mit unterchloriger Säure und Quecksilberoxyd liefert das Monobrompropylen Monochloraceton:



Bei der Behandlung mit Essigsäure und essigsäurem Quecksilberoxyd Aceton selbst:



Da nun die Structurformel des Acetons unzweifelhaft  $\begin{cases} \Theta\text{H}_3 \\ \Theta\Theta \\ \Theta\text{H}_3 \end{cases}$  ist, so wird

für das Monobrompropylen die Structurformel  $\begin{cases} \Theta\text{H}_2 \\ \Theta\text{Br} \\ \Theta\text{H}_3 \end{cases}$  und für jene des Pro-

pylens selbst die Structurformel  $\begin{cases} \Theta\text{H}_2 \\ \Theta\text{H} \\ \Theta\text{H}_3 \end{cases}$  wahrscheinlich.

Butylenverbindungen.

Radical Butylen:  $\text{C}_4\text{H}_8$ .

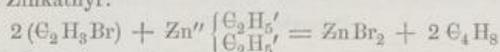
Freies Butylen. Farbloses, bei + 3° C. zu einem dünnen, wasserhellen Liquidum condensirbares Gas von 1,926 specif. Gewicht und lauchartigem Geruch. Von Wasser wird das Gas wenig, von Alkohol ziemlich, von Aether reichlich absorbirt. Auch von Eisessigsäure und concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt.

Butylen.

### 302 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Mit Jodwasserstoffsäure verbindet es sich zu jodwasserstoffsauerm Butylen, mit Brom zu Brombutylen.

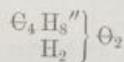
Die Bildungsweisen des Butylens sind sehr mannigfaltig. Man erhält es bei der Einwirkung von Schwefelsäure, oder Chlorzink auf Butylalkohol, beim Erhitzen fetter Säuren mit Natronkalk, bei dem Durchleiten der Producte der trocknen Destillation der Fette durch rothglühende Röhren, bei der Destillation des Kautschuks, neben Butyl bei der Elektrolyse des valeriansauren Kalis, auf synthetischem Wege bei der Einwirkung von Monobromäthylen:  $C_2H_3Br$ , auf Zinkäthyl:



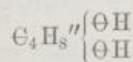
Auch bei der Behandlung von Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure wird Butylen gebildet.

Butylenalkohol.

Syn. Butylglycol.



Typenformel.



Structurformel.

Butylen-  
alkohol  
(Butylgly-  
col).

Farblose, dickliche, geruchlose Flüssigkeit von zugleich süßem und aromatischem Geschmack. Siedet bei  $183^\circ C.$  und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Butylenalkohol analog dem Propylenalkohol (vergl. S. 299) zu Butylalkohol reducirt.

Concentrirte Salpetersäure führt den Butylenalkohol in Oxalsäure über, verdünnte in Butylactinsäure. Seine Darstellung ist der der übrigen Glycole analog.

Ausser dem Butylenalkohol sind noch Essigsäure-Butylenäther, Butylenchlorür und Butylenbromür dargestellt. Darstellungsweisen und Verhalten dieser Verbindungen sind analog jenen der Aethylen- und Propylenverbindungen.

### Amylenverbindungen.

Radical Amylen:  $C_5H_{10}''$ .

Amylen

**Freies Amylen.** Das Amylen ist eine leichtbewegliche, aromatisch, zugleich aber etwas unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $39^\circ C.$  siedet, angezündet mit weisser Flamme brennt und dampfförmig eingeathmet, anästhesirende Wirkungen ausübt, d. h. Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervorruft, daher es auch als Anästheticum in der Chirurgie angewendet wurde. Es hat aber das Chloroform in dieser Anwendung nicht zu verdrängen vermocht und wird gegenwärtig nicht mehr gebraucht. Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert es Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pyrotartrilsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure.

wurde als  
Anästheti-  
cum in der  
Chirurgie  
statt des  
Chloroforms  
anzuwenden  
versucht.

Auch das Amylen bildet sich auf mehrfache Weise; zunächst bei der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink oder Schwefelsäure, bei der Zersetzung des Amylchlorürs mit schmelzendem Kalihydrat, beim Erhitzen von amylschwefelsauerm Kalk, endlich bei der Behandlung des Amyljodürs

mit Zinkamalgam. Merkwürdig sind diejenigen Bildungsweisen, welche auf einer Zusammenlegung der Moleküle einfacherer Kohlenwasserstoffe beruhen, also durch Synthese erfolgen. So erhält man Amylen bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Allyljodür in höherer Temperatur:



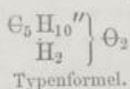
Auch bei der Behandlung von Zinkäthyl mit Chloroform bildet sich Amylen neben Aethylhydrür. Besonders leicht zersetzen sich die Isoamylenverbindungen unter Abspaltung von Amylen (vergl. S. 186).

Die beste Methode seiner Darstellung besteht darin, vollkommen gereinigten und namentlich weingeistfreien Amylalkohol mit überschüssigem Chlorzink bei 130° C. zu destilliren und das Destillat mit Kalihydrat bei gelinder Wärme im Wasserbade zu rectificiren. Durch wiederholte Rectificationen wird es vollkommen rein erhalten.

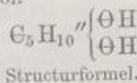
Bei der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink bilden sich, neben mehreren höheren Kohlenwasserstoffen auch mehrere dem Amylen polymere weit weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe:  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  (Paramylen, Diamylen),  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$  (Triamylen),  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$  (Tetramylen, Metamylen).

## Amylenalkohol.

Syn. Amylglycol.



Typenformel.

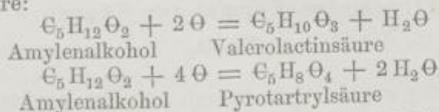


Structurformel.

Im reinen Zustande ist der Amylenalkohol eine farblose, syrupartige, bitterschmeckende Flüssigkeit, welche bei  $-15^\circ\text{C}$ . nicht fest, aber so zähe wird, dass sie nicht mehr fließt. Sein specifisches Gewicht bei  $0^\circ\text{C}$ . ist = 0,987; er siedet bei  $177^\circ\text{C}$ . und destillirt unzersetzt über.

In Wasser, Alkohol und Aether ist der Amylenalkohol in allen Verhältnissen löslich. Mit Platinschwarz vermischt und der Luft ausgesetzt, wird er rasch sauer.

Durch Salpetersäure wird der Amylenalkohol in Oxalsäure verwandelt, die ihm eigenthümliche Säure wären aber die Valerolactinsäure und Pyrotartrylsäure:



Man erhält den Amylenalkohol in ganz analoger Weise, wie den Aethylen- und Propylenalkohol, indem man nämlich Essigsäure-Amylenäther mit Kalilauge destillirt, wobei essigsaures Kali im Rückstande bleibt. Da in den beim Aethyl- und Propylglycol gegebenen Formelgleichungen die betreffenden Radicale einfach durch Amylen ersetzt zu denken sind, so wird es überflüssig sein, sie hier zu wiederholen.

Ausser dem Essigsäure-Amylenäther, welcher für die Darstellung des Amylenalkohols den Ausgangspunkt bildet, sind Amylenoxyd, Amylenchlorür, Amylenbromür und Amylenoxychlorür dargestellt, aber noch wenig studirt.

Darstellung.

Paramylen.  
Diamylen  
u. s. w.Amylen-  
alkohol  
(Amylgly-  
col).

## Höhere Glieder der Reihe.

Höhere  
Glieder der  
Reihe.

Die höheren Glieder der Reihe der zweiatomigen Alkoholradicale der Formel  $C_n H_{2n}$  sind in ihren Verbindungen so wenig studirt und überhaupt noch so wenig gekannt, dass wir uns darauf beschränken, sie anzuführen und einige allgemeine Bemerkungen daran zu knüpfen.

Hexylen (Caproylen)	$C_6 H_{12}$	bei 60 bis 70° siedende Flüssigkeit.
Heptylen (Oenanthylen)	$C_7 H_{14}$	bei 85 bis 95° siedende Flüssigkeit.
Octylen (Caprylen)	$C_8 H_{16}$	siedet zwischen 110° u. 122°.
Nonylen (Pelargylen)	$C_9 H_{18}$	siedet zwischen 135° u. 150°.
Diamylen	$C_{10} H_{20}$	siedet bei 160°.
Ceten	$C_{16} H_{32}$	bei 275° siedendes Oel.
Ceroten	$C_{27} H_{54}$	bei 57° schmelzende wachsartige Substanz.
Melen	$C_{30} H_{60}$	bei 62° schmelzende krystallinische Masse.

Alle diese Kohlenwasserstoffe stellen zweiatomige Radicale dar, welche sich namentlich direct mit 2 At. Chlor und Brom vereinigen. Ihre sonstigen Verbindungen sind aber noch wenig, oder gar nicht gekannt. Sie bilden sich bei der Behandlung der einatomigen Alkohole mit wasserentziehenden Agentien: concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink. Die Kohlenwasserstoffe vom Hexylen bis Diamylen inclusive werden alle bei der Destillation des Amylalkohols mit Chlorzink erhalten. Das Heptylen gewinnt man ausserdem auch aus dem Heptylenchlorür:  $C_7 H_{14} Cl_2$ , welches man durch Destillation von Oenanthyhydrür (Oenanthol) mit Phosphorchlorid gewinnt.

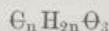
Durch Behandlung dieses Chlorürs mit Natrium erhält man das freie Heptylen.

Auch die sogenannten Erdharze und das Paraffin gehören wahrscheinlich hierher.

## b. Verbindungen der Säureradiale.

## 1. Milchsäurereihe.

Allgemeine Formel der Säuren:



Die dieser Reihe zugehörigen Säuren wurden bereits S. 276 aufgezählt. Sie führt ihren Namen von der am genauesten gekannten und verbreitetsten Säure: der Milchsäure und als das erste Glied derselben erschiene nach der Formel  $C H_2 O_3$  die Kohlensäure. Allein das Verhalten der Kohlensäure ist entschieden das einer zweiatomigen und zweibasischen Säure, während, wie wir bereits S. 277 entwickelten, die übrigen Säuren zwar zweiatomig aber einbasisch sind. Die Homologie ist daher nur eine scheinbare und das wirkliche erste Glied der Reihe die Glycolsäure. Die hierher gehörigen Säuren sind meist flüssig und nicht- oder schwerflüchtig, einige auch wohl in leicht schmelzbaren Krystallen zu erhalten. Es sind starke Säuren, welche die Kohlensäure aus ihren Salzen austrei-

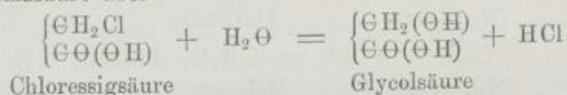
ben, mit 1 At. Metall gut charakterisirte Salze liefern und häufig schon durch blosses Erhitzen unter Austritt von einem Molekül Wasser in ihre Anhydride übergehen. Ihre Radicale, welche sich in zweiatomige Alkoholradicale und Carbonyl,  $\text{C}\Theta$ , auflösen lassen, sind zweiatomig und fungiren als solche; sie besitzen die, Radicale kennzeichnende Uebertragbarkeit in andere Moleküle.

Von den zahlreichen Derivaten der Milchsäurereihe sind von besonderem physiologischen Interesse die Amidosauren (Alanine), da diese als Bestandtheile des thierischen Organismus nachgewiesen sind.

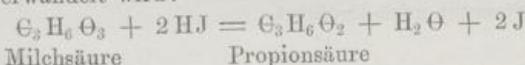
Die Säuren der Milchsäurereihe stehen zu den fetten Säuren in einer sehr einfachen Beziehung; sie enthalten nämlich einfach 1 At. Sauerstoff mehr. In der That gelingt es auch leicht, die fetten Säuren durch indirecte Oxydation in Säuren der Milchsäurereihe zu verwandeln und umgekehrt werden die letzteren, durch reducirende Agentien in fette Säuren übergeführt.

Einfache  
Beziehung  
dieser  
Säuren zu  
den fetten  
Säuren.

So geht die Chloressigsäure beim Erhitzen mit Wasser in Glycolsäure und Salzsäure über:



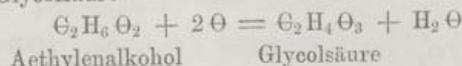
während die Milchsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Propionsäure verwandelt wird:



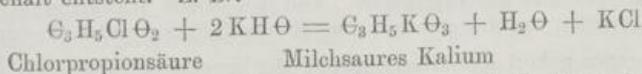
Die wichtigeren Bildungsweisen der Säuren der Milchsäurereihe sind folgende:

1) Die Säuren der Milchsäurereihe bilden sich durch vorsichtig geleitete Oxydation der entsprechenden Alkohole, deren intermediäre Säuren sie sind. So giebt Aethylenalkohol durch Austritt von 2 H und Eintritt von  $\Theta$  Glycolsäure:

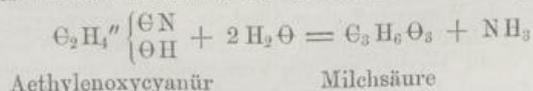
Bildungs-  
weisen die-  
ser Säuren.



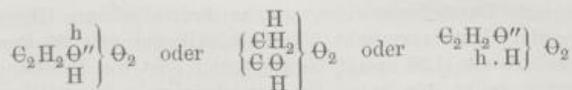
2) Behandlung der einfach gechlorten fetten Säuren mit den Hydraten der Alkalien in der Kochhitze, wobei unter Austritt von Chlor- metall die der Milchsäurereihe angehörige Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt entsteht. Z. B.:



3) Einwirkung von Alkalien und Säuren auf die Oxycyanüre der zweiatomigen Alkoholradicale  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , wobei die Oxycyanüre unter Austritt von Ammoniak in Säuren der Milchsäurereihe übergehen:







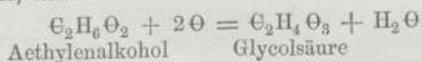
wo das kleine h und das mit  $\text{C}\text{H}_2$  verbundene Wasserstoffatom den „alkoholischen“ Wasserstoff bedeutet.

Farblose, strahlige, an feuchter Luft zerfliessliche Krystallmasse, oder syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt und mit keinem Metallsalze einen Niederschlag giebt. Durch die Gegenwart gewisser Beimengungen scheint die Glycolsäure ihre Krystallisirbarkeit einzubüssen. Im syrupartigen Zustande hat sie die grösste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure und lässt sich zunächst nur durch eine Reaction von letzterer unterscheiden. Versetzt man nämlich eine Lösung von Glycolsäure mit essigsaurem Bleioxyd und fügt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, während bei Anwendung von Milchsäure unter denselben Verhältnissen die Lösung klar bleibt. Erhitzt man die Glycolsäure auf  $100^\circ\text{C}$ ., so destillirt sie zum grossen Theil unverändert über. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sie sich zum Theil in Glycolid.

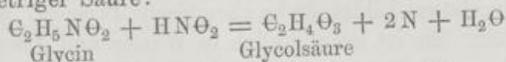
Die Glycolsäure bildet mit Basen die glycolsäuren Salze. Dieselben sind alle krystallisirbar und leicht löslich.

Der glycolsäure Kalk ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten heisser Lösungen in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln aus. — Das Silbersalz,  $\text{C}_2\text{H}_2\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{C}\text{O}(\text{O Ag}) \end{array}\right)$ , ist ein krystallinischer in heissem Wasser unter theilweiser Reduction löslicher Niederschlag.

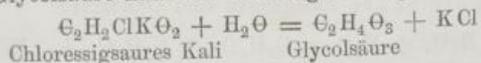
**Bildung und Darstellung.** Die Glycolsäure bildet sich auf mehrfache Weise, so vor Allem durch vorsichtig geleitete Oxydation des Aethylenalkohols, dessen intermediäre Säure sie ist:



Die Glycolsäure bildet sich ausserdem bei der Behandlung des Glycins mit salpetriger Säure:



Eine in theoretischer Beziehung interessante Bildungsweise der Glycolsäure ist die aus Chloressigsäure. Wird nämlich ein chloressigsäures Salz, z. B. chloressigsäures Kali erhitzt, so bildet sich daraus ein Chlorometall und Glycolsäure nach der Formelgleichung:



Wahrscheinlich wird neben Glycolsäure auch noch Glycolid gebildet.

Sie entsteht ausserdem beim Kochen des Glycolids (Glycolsäureanhydrids) mit Wasser und bei der Behandlung von Glyoxalsäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*.

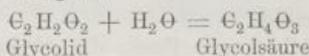
308 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

**Darstellung.** Die bequemste Darstellungsweise, welche krystallisirbare Glycolsäure liefert, ist folgende. Man vermischt 500 Thle. Alkohol von 90 Proc. mit 440 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht und lässt die Mischung bei mittlerer Temperatur stehen, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Dann dampft man bis zur Syrupconsistenz bei sehr mässiger Wärme ein, löst den syrupartigen Rückstand in Wasser, sättigt mit Kreide, und kocht den ausgeschiedenen glycolsäuren Kalk, der ausserdem noch glyoxalsäuren Kalk und Glyoxal enthält, mit Kalkmilch, wobei die beiden letzteren in oxalsäuren Kalk verwandelt werden. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich nach Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure der glycolsäure Kalk rein aus. Er wird in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelsäure zerlegt.

**Glycolsäureanhydrid:**  $C_2H_2O''$   $\Theta$ .  
(Glycolid)

**Glycolid.** Rein dargestellt ist das Glycolid ein weisses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem wenig lösliches Pulver, welches bei 180° C. schmilzt.

Dass das Glycolid wirklich als Anhydrid der Glycolsäure zu betrachten ist, geht daraus hervor, dass es bei längerer Berührung mit Wasser in Glycolsäure übergeht:



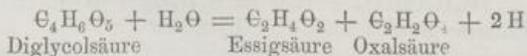
Das Glycolsäureanhydrid erhält man am leichtesten aus der Tartronsäure (s. Weinsäure), indem man dieselbe auf 180° C. erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht und das Glycolid als eine glasige Masse zurückbleibt. Es bildet sich übrigens auch Glycolid beim Erhitzen der Glycolsäure, sowie wenn man trockenes monochloressigsäures Kali auf 120° C. erwärmt.

**Diglycolsäure:**  $C_2H_2O''$   $\left. \begin{array}{l} C_2H_2O'' \\ H_2 \end{array} \right\} \Theta_3$ .

**Diglycolsäure.**

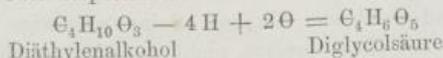
So wie das Aethylen dadurch charakterisirt ist, dass es grosse Neigung besitzt, sich in Verbindungen anzuhäufen, und durch seine zweiatomige Natur mehrere Moleküle zu verankern, so auch das dem Aethylen entsprechende Glycolyl. Dem Diäthylenalkohol (s. S. 296) entspricht die Diglycolsäure.

Die Diglycolsäure bildet dicke rhombische Prismen, welche deutlich sauer schmecken. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Im krystallisirten Zustande enthält die Säure 1 Mol. Krystallwasser, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher beim Erhitzen entweicht. Die Säure schmilzt bei 148° C. In höherer Temperatur wird sie zersetzt. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert sie wie die isomere Aepfelsäure Essigsäure und Oxalsäure:

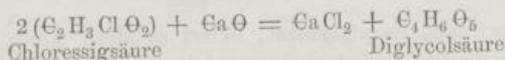


Die Diglycolsäure ist zweibasisch und bildet mit Metallen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, die in Wasser meist schwer löslich sind. Das saure Kalisalz verhält sich dem Weinstein ganz ähnlich.

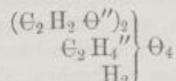
Man erhält die Diglycolsäure durch Oxydation des Diäthylenalkohols mittelst Platinmohr oder Salpetersäure: Bildung.



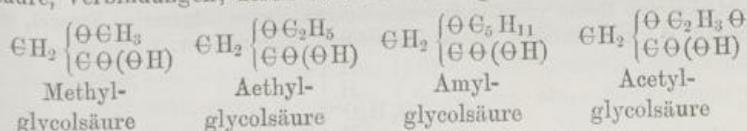
Durch Zersetzung des aus dem löslichen Kalksalze dargestellten Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff wird die freie Säure erhalten. Diglycolsäure erhält man übrigens auch beim Kochen der Monochloressigsäure mit Kalkmilch:



Bei der Oxydation des Triäthylenalkohols erhält man eine Säure Diglycol-äthylen-säure. von der empirischen Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ . Sie ist syrupartig und liefert zum Theil krystallisirbare Salze. Man betrachtet sie als intermediäres Product: Diglycoläthylensäure und drückt ihre Zusammensetzung aus durch die typische Formel:



Behandelt man Monochloressigsäure mit Natriummethylat, -äthylat, -amylat- oder -acetat, so erhält man Methyl-Aethyl-Amyl und Acetyl-glycolsäure, Verbindungen, deren Structur die folgenden Formeln erläutern:

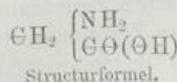
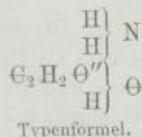


Alle diese Verbindungen sind Säuren, weil der der Carboxylgruppe zugehörige Wasserstoff noch vorhanden ist.

#### Ammoniakderivate der Glycolsäure.

Dieselben sind ziemlich zahlreich und einige davon von praktischem Interesse. Ihr Charakter ist zum Theil der ausgesprochener Aminsäuren, zum Theil aber der von Amiden oder Amidosäuren.

#### Amidoglycolsäure. Glycocol. Leimzucker. Glycin. Amidoessigsäure.

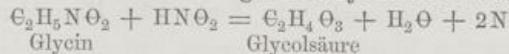


Grosse, farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Glycin. Systems von deutlich süßem Geschmack (daher der Name Leimzucker).

310 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Sie sind luftbeständig, schmelzen bei 178° und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Glycin ist in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich aber in Aether und absolutem Alkohol. Seine wässerige Lösung reagirt neutral und geht, mit Hefe versetzt, nicht in Gährung über.

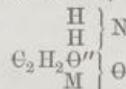
Wird das Glycin mit salpetriger Säure behandelt, so geht es unter Austritt von Wasser und Stickstoffgas in Glycolsäure über:



Mit wasserfreiem Baryt erhitzt, liefert es Methylamin und Kohlensäure. Mit Kalihydrat liefert es Ammoniak, der Rückstand enthält Cyankalium und oxalsaures Kali.

Das Glycin verbindet sich mit Metallen, aber auch mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, es verbindet sich endlich sogar mit Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen.

Sein Vermögen, sich ebensowohl mit Säuren als mit Metallen zu Salzen zu vereinigen, erläutert die von uns gewählte typische Formel des Glycins. Diese Formel drückt aus, dass, indem Glycolsäure und Ammoniak unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Glycin übergehen, die beiden zur Wasserbildung erforderlichen Atome H von der Glycolsäure und vom Ammoniak geliefert werden und zwar von der Glycolsäure jenes H-Atom, welches wir S. 316 mit h bezeichnet und als durch Metalle schwer vertretbar hervorgehoben haben. Der von dem Typus Wasser noch restirende Wasserstoff durch Metalle vertreten, giebt die eine Reihe von Glycinverbindungen, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, folgende ist:



Andererseits ist der Rest des Ammoniaks, welcher im Molekül des Glycins enthalten ist, noch positiv genug, um, wenngleich in etwas abgeschwächtem Grade, als Ammoniak zu fungiren, d. h. sich mit Säuren zu vereinigen.

Die Verbindungen des Glycins mit Metallen sind leicht löslich und krystallisirbar. Das Kupfersalz krystallisirt in blauen Nadeln, das Silber- und Quecksilbersalz in farblosen Krystallen.

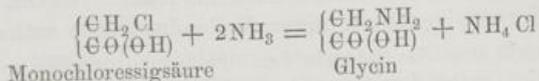
Von den Verbindungen des Glycins mit Säuren sind die salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure dargestellt. Sie enthalten meist 1 Mol. Säurehydrat und sind leicht löslich und krystallisirbar. Das salzsaure Glycin liefert mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

In den Verbindungen mit Salzen ist auf 1 Mol. Glycin meist 1 Mol. des Salzes enthalten. Auch sie krystallisiren leicht.

Vorkommen  
und  
Bildung.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycin tritt bei mannigfachen Zersetzungs Vorgängen thierischer Materien als Product auf, so bei der Zersetzung des Leims durch Schwefelsäure und durch Alkalien, des Badeschwamms mit concentrirter Schwefelsäure, bei der Zersetzung der Hippursäure und Glykocholsäure durch verdünnte Säuren, ferner bei der Behandlung der Harnsäure mit Jodwasserstoff und mit concentrirter Schwefelsäure, endlich beim Erwärmen der Amidomalon-

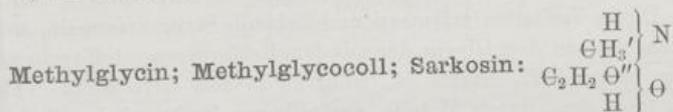
säure (s. w. u.). Glycin erhält man aber auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:



Der Vorgang bei dieser Bildung des Glycins besteht demnach einfach darin, dass aus der Chloressigsäure das Chlor als Chlorammonium austritt und der übrig bleibende Rest der 2 Moleküle Ammoniak,  $\text{NH}_2$  (Amid), an die Stelle des Chlors eintritt. Dieser Bildung des Glycins entspricht die Structurformel des Glycins und seine Bezeichnung als Amidoessigsäure.

Auch durch Behandlung von Bromessigsäure mit Ammoniak erhält man Glycin.

Am einfachsten stellt man das Glycin durch Kochen der Hippursäure mit Darstellung Salzsäure dar, wobei sich Benzoësäure ausscheidet, während salzsaures Glycin gelöst bleibt. Nach Abscheidung der Benzoësäure verdunstet man das Filtrat und zerlegt das salzsaure Glycin durch Ammoniak, unter Zusatz von absolutem Alkohol, wobei das Glycin herausfällt.

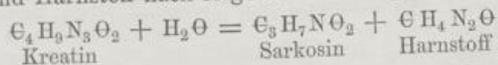


Durchsichtige, gerade, rhombische Säulen, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich aber in Aether sind. Das Sarkosin ist flüchtig, und beginnt schon bei  $100^\circ\text{C}$ . zu sublimiren. Es schmeckt süßlich scharf und seine wässrige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben. Sarkosin.

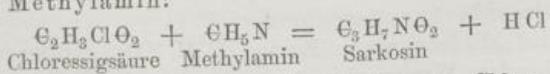
Mit Säuren bildet es sauer reagirende, sehr leicht lösliche Salze, mit Platinchlorid ein in honiggelben grossen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz:  $2(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2, \text{HCl})\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\Theta$ .

Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronkalk entwickelt das Sarkosin Methylamin, während das Glycin bei dieser Behandlung Ammoniak liefert.

Bildung. Das Sarkosin ist ein Zersetzungsproduct des im Thierkörper vorkommenden Kreatins. Wird dieses (vergl. weiter unten) mit Barytwasser gekocht, so zerfällt es unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Sarkosin und Harnstoff nach folgender Formelgleichung:



Man erhält ferner Sarkosin durch Kochen von Monochloressigsäure mit Methylamin:



Diese Bildungsweise ist der des Glycins aus Chloressigsäure und Ammoniak analog und spricht für die oben gegebene Formel, während

andererseits aber der Umstand, dass Sarkosin mit Basen oder Metallen keine Verbindungen einzugehen scheint, es wenig plausibel macht, dass der Wasserstoff der Carboxylgruppe in dieser Verbindung noch enthalten sei.

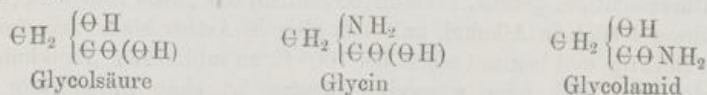
Aus Kreatin stellt man das Sarkosin dar, indem man dasselbe mit Barytwasser kocht, wobei unter Zersetzung des gebildeten Harnstoffs Ammoniak entweicht und sich kohlenaurer Baryt niederschlägt, während Sarkosin und überschüssiger Baryt gelöst bleiben. Man entfernt den letzteren durch Kohlensäure und dampft das nun nur Sarkosin enthaltende Filtrat zur Krystallisation ein.

Aethylglycin.

Auch ein dem Methylglycin analoges Aethylglycin ist auf analoge Weise, d. h. durch Behandlung von Chloressigsäure mit Aethylamin dargestellt. Ebenso ein Diäthylglycin.

Glycolamid.

**Glycolamid.** Das Glycolamid ist dem Glycin isomer, allein es ist nicht identisch damit. Während nämlich Glycin sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigen kann, geht Glycolamid mit Basen keine Verbindungen ein, sondern nur mit Säuren. Dieses Verhalten erläutern nachstehende Structurformeln, welche ausdrücken, dass in dem Glycin der mit dem Kohlenwasserstoff verbundene Wasserrest durch  $\text{NH}_2$  ersetzt ist, während in dem Glycolamid  $\text{NH}_2$  an die Stelle von dem durch Metalle vertretbaren Hydroxyl der Carboxylgruppe getreten ist:



Farblose, in Wasser leicht, in Weingeist schwierig lösliche Krystalle von etwas süßem Geschmack. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Beim Erwärmen mit Kali geht es unter Ammoniakentwicklung in glycolsaures Kali über. Das Glycolamid geht mit Metallen keine salzartige Verbindungen ein, verbindet sich aber mit Säuren zu leicht zersetzbaren Salzen.

Das Glycolamid bildet sich durch directe Vereinigung von Glycolsäureanhydrid mit Ammoniak, beim Erhitzen des tartronsauren Ammoniaks, endlich bei der Zersetzung des Glycolsäureäthyläthers mittelst Ammoniak.

Aethylglycolamid.

Auch ein dem Aethylglycin isomeres Aethylglycolamid ist durch Behandlung von Glycolsäure-Aether mit Aethylamin dargestellt. Es ist eine syrupartige Substanz, die beim Kochen mit starken Basen in Glycolsäure und Aethylamin übergeht. Es verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Metallen.

Diglycol- und Triglycolamid-säure.

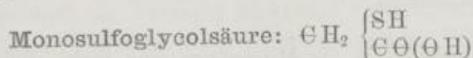
Bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf wässriges Ammoniak entstehen neben Glycin noch zwei Amidosäuren, von welcher Diglycolamid-säure der Diglycol-säure entspricht, während eine zweite Säure als Triglycolamid-säure bezeichnet wird.

Erstere hat die empirische Formel  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}\text{O}_4$ , ist krystallisirbar, löslich in kochendem Wasser, eine starke Säure und zweibasisch.

Letztere, die Triglycolamid-säure,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}\text{O}_6$ , ist eine wohlcharakterisirte dreibasische Säure.

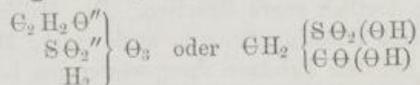
Die Diglycolamidosäure kann man als durch Vereinigung von 1 Mol. Glycolsäure mit 1 Mol. Ammoniak, in dem 2 Atom H durch  $\text{C}_2\text{H}_2\Theta''$  ersetzt sind, entstanden betrachten, während die Triglycolamidosäure jedenfalls eine noch complexere Constitution besitzt. Die chemische Structur dieser Säuren ist jedenfalls noch sehr zweifelhaft.

Zu den Sulfoderivaten der Glycolsäure werden gewöhnlich gezählt:



das Product der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf monochloressigsaures Kali, eine saure unkrystallisirbare, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse darstellend, die mit 1 Atom Metall zum Theil krystallisirbare Salze liefert und die

Glycolschweflige Säure; Glycolsulfonsäure (Sulfoessigsäure):



Bei  $62^\circ\text{C}$ . schmelzende, bei  $160^\circ\text{C}$ . sich zersetzende, an der Luft zerfliessliche Krystalle, welche Krystallwasser enthalten. Die Lösungen der Säure reagiren stark sauer. Sulfoessigsäure.

Die glycolschweflige Säure ist zweibasisch und bildet krystallisirbare, sämmtlich in Wasser lösliche Salze.

Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure geht die glycolschweflige Säure in Disulfometholsäure (vergl. S. 280) über.

Die glycolschweflige 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, welches man zur Krystallisation bringt und dann durch Schwefelsäure zersetzt. Auch durch Oxydation der Monosulfoglycolsäure mit Salpetersäure wird glycolschweflige Säure erhalten.

## Lactylverbindungen.

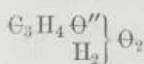
Radical Lactyl:  $\text{C}_3\text{H}_4\Theta''$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4\text{C}\Theta''$ .

So wie das Radical Glycolyl als Methylencarbonyl:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{C}\Theta''$ , bezeichnet werden kann, so lässt sich das Lactyl in  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}\Theta$  auflösen und als Aethylencarbonyl bezeichnen; allein während bei dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_2\text{H}_2$ , dem einen Componenten des Glycolyls, eine Structurdifferenz nicht möglich ist, sind für den Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , bereits zwei Isomeriefälle möglich, wie wir S. 280 auseinandergesetzt haben; daher können auch zwei Radicale, nämlich

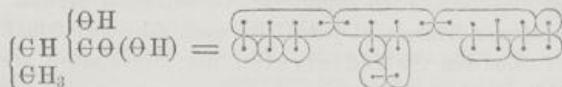
Aethylencarbonyl,  $\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}\Theta_2\text{C}\Theta \end{Bmatrix}$ , und Aethylidencarbonyl,  $\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}\Theta\text{C}\Theta \end{Bmatrix}$  als möglich gedacht werden. In der That giebt es zwei isomere Milchsäuren, welche ihrer chemischen Structur entsprechend, als Aethyliden- und Aethylenmilchsäure bezeichnet werden.

## Aethylidenmilchsäure.

Syn. Gährungsmilchsäure.



Typenformel.



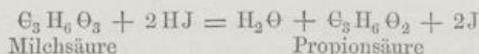
Structurformel.

Gährungs-  
milchsäure.

Im concentrirten Zustande stellt die Milchsäure eine farb- und geruchlose, zuweilen schwach gelbliche syrupähnliche Flüssigkeit dar, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist und einen stark und rein sauren Geschmack besitzt. In diesem Zustande ist ihr specif. Gewicht 1,215. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich und zieht aus der Luft Wasser an. Auch in verdünntem Zustande zeigt sie deutlich saure Reaction. Die Milchsäure ist nichtflüchtig und treibt flüchtige Säuren, auch einige Mineralsäuren, aus ihren Salzen aus. Bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück, verliert bei 130° C. ein Molekül, dann stärker bis zu 160° C. erhitzt das zweite Molekül Wasser und verwandelt sich in Lactid, d. h. Milchsäureanhydrid.

Bei der Behandlung mit einem Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert sie Essigsäure und Ameisensäure. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf 130° erhitzt, giebt sie Aldehyd und Ameisensäure, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt, wobei eine reichliche Menge reinen Kohlenoxydgases entweicht. Bei der trockenen Destillation liefert sie Lactid, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Aldehyd. Auch bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure wird neben Kohlensäure viel Aldehyd gebildet. Durch gewisse Fermente, namentlich faulende thierische Stoffe, wird die Milchsäure unter der Gährung günstigen Bedingungen in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas zerlegt (vergl. S. 229).

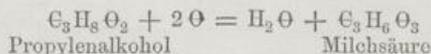
Erhitzt man Milchsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren, so wird sie direct in Propionsäure umgewandelt:



Auch auf indirectem Wege lässt sich die Gährungsmilchsäure in Propionsäure verwandeln. (Vergl. weiter unten.)

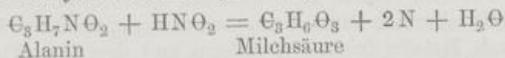
Vorkommen  
u. Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Gährungsmilchsäure ist die dem Propylenalkohol eigenthümliche intermediäre Säure, sie entsteht aus diesem durch Verlust von 2 At. H und Aufnahme von 1 At. Sauerstoff:

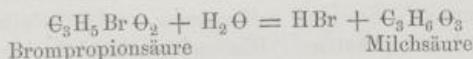


Die Gährungsmilchsäure ist ferner ein Gährungsproduct des Milchzuckers, einer in der Milch der Säugethiere vorkommenden Zuckerart, die unter der Einwirkung von Fermenten, namentlich des in der Milch vorkommenden Cascins, wenn letzteres sich zu zersetzen beginnt, in Milchsäure übergeht. Hieraus erklärt sich das Sauerwerden der Milch und in der That ist die in der sauren Milch enthaltene Säure Milchsäure. Die Milchsäure bildet sich aber auch aus den anderen Zuckerarten bei Gegenwart als Ferment wirkender thierischer Membranen, auch bei der geistigen Gährung wird bei etwas höherer Temperatur etwas Milchsäure gebildet. Sie ist ausserdem in vielen anderen sauren gegohrenen Substanzen enthalten, so namentlich im Sauerkraut, in den sauren Gurken, verschiedenen Pflanzenextracten, im Magensaft und dem Darminhalte u. a. m.

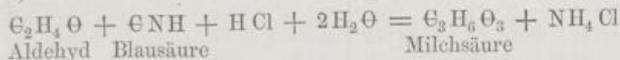
Künstlich kann sie erzeugt werden durch Einwirkung von salpêtriger Säure auf Lactylamidosaure (Alanin):



Bei der Behandlung von Brompropionsäure mit überschüssigen Alkalien:



Bei der Behandlung von Brenztraubensäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*, bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Glycerinsäure und endlich auf synthetischem Wege durch wechselseitige Einwirkung von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Wasser:

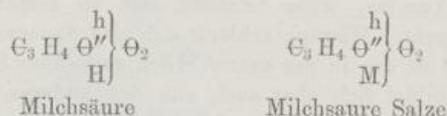


Es bildet sich dabei zunächst eine Verbindung von Aldehyd mit Cyanwasserstoff:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, \text{CNH}$ , welche aber sofort in Milchsäure übergeht.

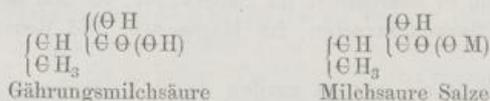
Darstellung. Die beste Art der Darstellung der Milchsäure besteht darin, dass man Zucker mit faulem Käse, Zinkoxyd und Wasser bei 40° bis 50° C. gähren lässt. Die Flüssigkeit geseht hierbei nach 8 bis 10 Tagen zu Krystallen von milchsaurem Zinkoxyd, die durch Umkrystallisiren gereinigt, durch Schwefelsäure zerlegt werden. Die rohe Milchsäure enthält aber meist noch Mannit (als Nebenproduct der Gährung entstanden), den man entfernt, indem man die noch wasserhaltige Säure mit Aether schüttelt, der die Milchsäure aufnimmt, nicht aber den Mannit. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewinnt man die Milchsäure rein.

Milchsaure Salze. Die Milchsäure ist eine zweiatomige aber einbasische Säure, so wie die Glycolsäure und überhaupt alle Säuren der Reihe. Sie enthält mithin nur 1 At. durch Metalle leicht und auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung vertretbaren Wasserstoffs. Das zweite typische H-Atom ist dagegen leicht durch Säureradiale, oder auch durch Alkoholradiale vertretbar. Es verhält sich wie der typische Wasserstoff der einatomigen Alkohole. Zur Versinnlichung

dieses Verhaltens können wir für die Milchsäure und die milchsauren Salze denselben Formelausdruck, wie bei der homologen Glycolsäure wählen:



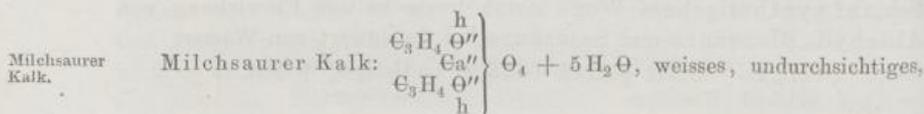
Diese Formeln versinnlichen wohl das Verhalten der Milchsäure, allein sie erklären es nicht. Erklärt wird es, wenn man die Strukturformeln zur Anwendung bringt:



Aus diesen Formeln ergibt sich, dass die Gährungsmilchsäure zwar zwei Hydroxyle (OH), aber nur einmal die Carboxylgruppe C O (OH), deren Wasserstoff der durch Metalle leicht vertretbare und den Charakter der Säuren bedingende ist, enthält.

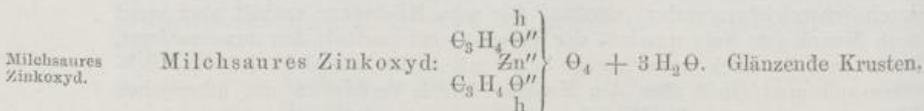
Die nach obiger Formel zusammengesetzten milchsauren Salze werden normale genannt. Sie sind vollkommen neutral, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die meisten sind krystallisirbar. Sie vertragen eine Temperatur von 150° bis 170° C., ohne sich zu zersetzen.

Wir erwähnen hier nachstehende milchsaure Salze besonders:



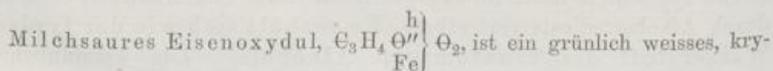
aus mikroskopisch-feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehendes Salz. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine mikroskopischen Krystallisationen sind sehr charakteristisch, sie werden zur Erkennung der Milchsäure benutzt.

Man erhält den milchsauren Kalk durch Kochen von Milchsäure mit kohlensaurem Kalk.



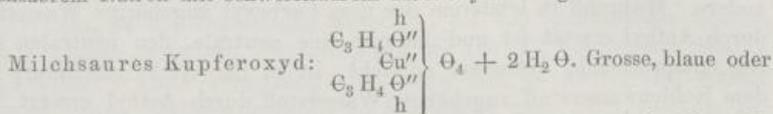
oder grosse, unregelmässig gruppirte Nadeln, bei 100° C. das Krystallwasser leicht verlierend. Löslich in kochendem Wasser, beinahe unlöslich aber in Alkohol. Die mikroskopischen Krystallisationen dieses Salzes sind ebenfalls sehr charakteristisch.

Das milchsaure Zinkoxyd wird durch Kochen von reinem, oder kohlensaurem Zinkoxyd mit Milchsäure erhalten.



stallinisches, in Wasser zu einer blaugrünlich-gelben Flüssigkeit lösliches Pulver von mildem, süsslich eisenhaftem Geschmack. Wird durch Fällung von milchsaurem Natron mit schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt.

Milchsaures Eisenoxydul ist officinell und in der Medicin als Heilmittel angewandt.



Milchsaures Kupferoxyd.

grüne, tafelförmige prismatische Krystalle. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das Salz zersetzt sich erst bei 200° C. Löslich in kaltem und kochendem Wasser, ziemlich schwierig löslich in Alkohol.

Ausser den normalen Salzen der Milchsäure kennt man auch solche mit 2 At. Metall. Doch sind wenige derartige Salze darstellbar, es sind vorzugsweise nur elektronegative Metalle, die den negativen Wasserstoff in der Milchsäure ebenso leicht ersetzen, wie die positiven Metalle den positiven.

Anomale milchsäure Salze.

Endlich sind noch sogenannte übersaure Salze der Milchsäure dargestellt. Dieselben können betrachtet werden als molekulare Aneinanderlagerungen von normalen Salzen mit Säurehydrat.

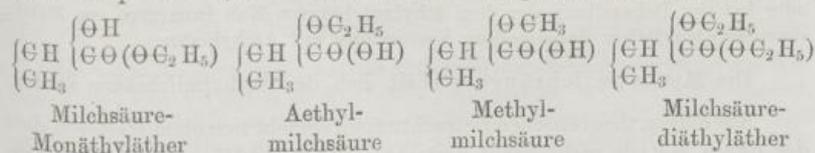
Übersaure milchsäure Salze.

Man kennt von diesen Salzen das Baryt- und Kalksalz. Durch Vertretung des positiven H des Säurehydrats durch Metalle in diesen Salzen entstehen Doppelsalze; so sind ein Kalk-Kalisalz, ein Kalk-Natron- und ein Zink-Natronsalz dargestellt.

Aether der Milchsäure.

Auch bei diesen Derivaten der Milchsäure tritt der zweiatomig-einbasische Charakter dieser Säure deutlich hervor. Es sind theils neutrale Aether, den normalen milchsäuren Salzen und den Salzen mit 2 At. Metall correspondirend, theils Aethersäuren. Dargestellt sind folgende:

Milchsäure-äther.



Milchsäure-Monäthyläther ist eine neutrale, bei 156° C. siedende Flüssigkeit, die mit Wasser rasch in Alkohol und Milchsäure zerfällt. Giebt ähnlich wie Alkohol mit Chlorcalcium eine krystallisirende Verbindung; Kalium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung und

Milchsäure-Monäthyläther.

giebt die Verbindung  $\left\{ \begin{array}{l} \Theta \text{K} \\ \Theta \text{H} \end{array} \right\} \left( \Theta \Theta (\Theta \text{C}_2 \text{H}_5) \right)$ , welche dem äthylmilchsauren Kali isomer, aber damit nicht identisch ist.

Man erhält den Milchsäure-Monoäthyläther durch Destillation von milchsaurem Kali-Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali, leichter noch, indem man Milchsäure mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 170° C. erhitzt.

Aethyl-  
milchsäure.

**Aethylmilchsäure.** Diese Verbindung ist, wie obige Formel zeigt, dem Milchsäure-Monäthyläther isomer, aber ihre Constitution ist eine andere. Während in letzterem der dem Carboxyl zugehörige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist und dadurch eine neutrale, den neutralen Salzen entsprechende Aetherart entsteht, ist in der Aethylmilchsäure der dem Kohlenwasserstoff zugehörige Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, der den Säurecharakter der Milchsäure bedingende Wasserstoff aber unvertreten.

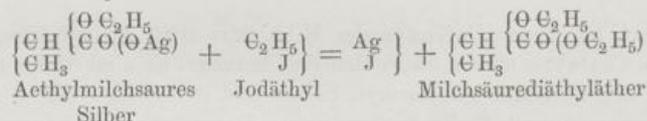
Demgemäss ist die Aethylmilchsäure ein stark sauer reagirender Syrup, der mit 1 Atom Metall krystallisirbare Salze bildet. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird die Aethylmilchsäure in Milchsäure und Jodäthyl umgesetzt. Aethylmilchsäures Silber dagegen und Aethyljodür geben Milchsäurediäthyläther und Jodsilber.

Die Aethylmilchsäure erhält man beim Kochen von Milchsäurediäthyläther mit Kalilauge, sie bildet sich ausserdem bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform.

Milchsäure-  
diäthyl-  
äther.

**Milchsäurediäthyläther.** Angenehm riechende, bei 156,5° C. siedende neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt er in Alkohol und Aethylmilchsäure, beim Kochen mit Ammoniak in Alkohol und Aethyl-lactamid.

Man erhält den Milchsäurediäthyläther auf mehrfache Weise. Am Verständlichsten ist seine Bildung bei der Behandlung von äthylmilchsäurem Silber mit Jodäthyl:

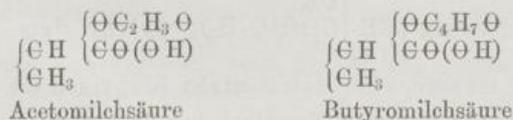


oder bei der Behandlung der dem äthylmilchsäuren Kali isomeren, aus Milchsäure-Monäthyläther dargestellten Verbindung mit Aethyljodür.

Die Methylnilchsäure verhält sich der Aethylmilchsäure analog.

Gemischte  
Milch-  
säuren.

Aus obigen theoretischen Betrachtungen ergiebt sich ohne Weiteres, dass der durch Metalle nicht leicht vertretbare typische Wasserstoff der Milchsäure als dem Alkoholtyp angehörig, durch Säureradiale leicht vertretbar sein müsse. Dies ist in der That der Fall und es entstehen auf solche Weise sogenannte gemischte Milchsäuren, von denen wir die Benzomilchsäure später kennen lernen werden; weitere derartige Säuren sind



Milchsäureanhydrid:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}''\text{O}$ .

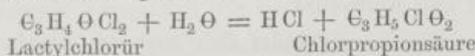
Syn. Lactid.

Weisse, monoklinoëdrische Krystalle, oft von bedeutender Grösse, Milchsäureanhydrid (Lactid). beim Trocknen zerfallend. Sie schmelzen bei  $107^\circ\text{C}$ ., kochen bei  $250^\circ\text{C}$ . und sublimiren ohne Zersetzung. Sie lösen sich in kochendem Wasser auf und gehen hierbei allmählich in Milchsäure über. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CO}$ . Durch Ammoniak wird es in Lactamid übergeführt, durch Aethylamin in Lactäthylamid.

Man erhält das Lactid oder Milchsäureanhydrid durch vorsichtiges Erhitzen der Milchsäure auf  $250^\circ\text{C}$ ., wobei das Anhydrid neben anderen Producten in die Vorlage übergeht und hier krystallinisch erstarrt.

Lactylchlorür:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}''\text{Cl}_2$ .

Sehr wenig beständige Flüssigkeit, welche bei der Destillation eine theilweise Zersetzung erleidet und mit Wasser sofort in Salzsäure und Chlorpropionsäure zerlegt wird: Lactylchlorür.



Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Lactylchlorür in Propionsäure über und zwar durch Rückwärtssubstitution der primär gebildeten Chlorpropionsäure.

Mit Alkohol behandelt, setzt sich das Lactylchlorür in Chlorpropionsäureäther:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}'\text{O}$ , um, der übrigens auch als Chlormilchsäureäther aufgefasst werden kann:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}''\text{O}$ .

Dieses Verhalten des Lactylchlorürs lässt es auch als Chlorpropionylchlorür:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}$ , auffassen.

Für seine Auffassung als Lactylverbindung spricht dagegen seine Darstellungsweise, sein Verhalten zu Kalihydrat, welches es in Milchsäure umsetzt, sowie die Thatsache, dass der Chlorpropionsäureäther mit Natriumäthylat Milchsäurediäthyläther, mit milchsaurem Kali Dilactylmonäthyläther, mit buttersaurem Kali Butyromilchsäureäther liefert, sohin durchweg Lactylverbindungen.

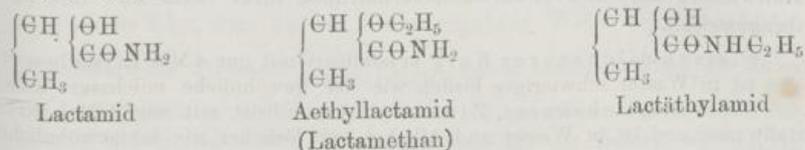
Man erhält das Lactylchlorür bei der Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorchlorid.

## Ammoniakderivate der Milchsäure.

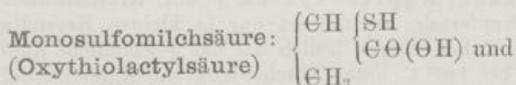
Dieselben sind zahlreich, von praktischer Bedeutung ist aber nur die



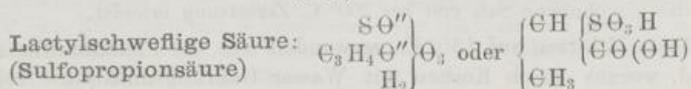
Aethylactamid und Lactäthylamid. Ihre Strukturformeln sind nachstehende:



Von Sulfoderivaten sind



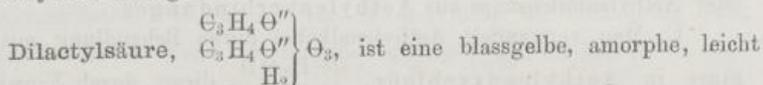
Sulfo-  
derivate der  
Milchsäure.



dargestellt. Von ersterer Säure ist zu erwähnen, dass sie durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf chlormilchsaures Kali entsteht. Sie ist krystallisierbar, leicht schmelzbar und löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Salpetersäure verwandelt sie in lactylschweflige Säure, die aber nur als Barytsalz dargestellt ist.

Polylactylverbindungen. Das Lactyl besitzt, so wie das Glycolyl und andere mehratomige Radicale die Eigenschaft, mehrfach in ein Molekül einzutreten und dadurch Verbindungen zu bilden, welche auf Condensationstypen bezogen werden müssen. Doch kennt man diese Polylactylverbindungen noch ziemlich unvollständig. Die

Polylactyl-  
verbindun-  
gen.

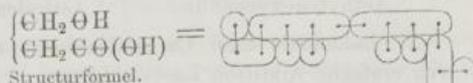
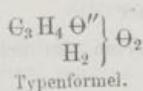


schmelzbare Masse, die beim Kochen mit Wasser langsam, beim Erwärmen mit Alkalien rasch in Milchsäure übergeht und bei der trockenen Destillation in Milchsäureanhydrid zerfällt. Man erhält sie beim Erhitzen von Milchsäure auf 130° bis 200° C.

Dilactyl-  
säure.

### Aethylenmilchsäure.

Syn. Fleischmilchsäure.



Strukturformel.

Diese der Milchsäure isomere und ihr in vielen Beziehungen sehr ähnliche Säure unterscheidet sich davon zunächst durch ihre Oxydationsproducte bei der Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wobei sie Malonsäure (s. unten) liefert, während die Gährungsmilch-

Fleisch-  
milchsäure.

säure Ameisensäure und Essigsäure giebt, endlich durch Krystallform, Krystallwassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze und ihre Bildungsweisen.

Fleischmilchsaurer Kalk krystallisirt mit nur 4 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser schwieriger löslich wie der gewöhnliche milchsäure Kalk.

Fleischmilchsäures Zinkoxyd krystallisirt mit nur 2 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser und Alkohol weit löslicher wie das gewöhnliche Zinksalz.

Fleischmilchsäures Kupferoxyd hat 1 Mol. Krystallwasser mehr wie das gewöhnliche Kupfersalz, krystallisirt nur in kleinen Krystallwarzen, und ist in Wasser und Alkohol leichter löslich wie das gewöhnliche Kupfersalz. Es zersetzt sich schon bei 140° C. unter Abscheidung von Kupferoxydul, während das gewöhnliche Salz erst bei 200° C. Zersetzung erleidet.

Beim Erhitzen auf 130° C. verwandelt sich die Fleischmilchsäure in Lactid, woraus durch Kochen mit Wasser Gährungsmilchsäure erhalten wird.

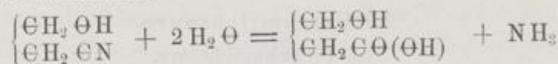
Vor-  
kommen.

Vorkommen. Die Fleischmilchsäure findet sich im freien Zustande in den Muskeln nach ihrem völligen Absterben, in der Galle und vielen Drüsenäften. Sie scheint demnach in ihrem Vorkommen auf das Thierreich beschränkt zu sein.

Bildung  
und Dar-  
stellung.

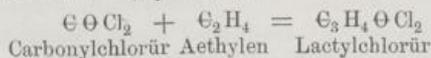
Bildung und Darstellung. Die Fleischmilchsäure kann ebenfalls auf synthetischem Wege dargestellt werden, allein während die Gährungsmilchsäure aus Aldehyd, welcher als Aethylidenoxyd,  $\begin{matrix} \{ \text{EH}_2 \\ \{ \text{EH}\theta \end{matrix}$ , betrachtet werden kann, erhalten wird, erhält man die Fleisch- oder Aethylenmilchsäure aus Aethylenverbindungen.

1. Man verwandelt Aethylenalkohol durch Behandlung mit Salzsäure in Aethylenoxychlor,  $\begin{matrix} \{ \text{EH}_2\theta\text{H} \\ \{ \text{EH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ , dieses durch Einwirkung von Cyankalium in Aethylenoxycyanür,  $\begin{matrix} \{ \text{EH}_2\theta\text{H} \\ \{ \text{EH}_2\text{CN} \end{matrix}$  und kocht dieses mit Kalilauge, wobei es sich unter Entwicklung von Ammoniak in Aethylenmilchsäure verwandelt:

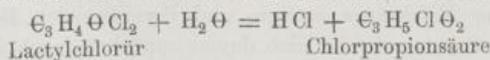


Aethylenoxycyanür                      Aethylenmilchsäure

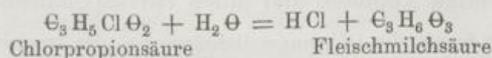
2. Behandelt man Carbonylchlorür mit Aethylen, so erhält man durch einfache Addition Lactylchlorür:



Letzteres zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure:



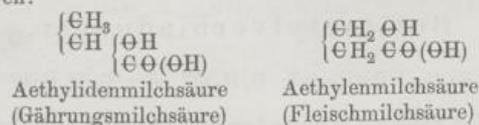
Die so erhaltene Chlorpropionsäure liefert bei der Behandlung mit Alkalien Fleischmilchsäure:



Hieraus folgt, dass die auf die angegebene Weise erhaltene Chlorpropionsäure die Structur  $\begin{Bmatrix} \text{C}\text{H}_2\text{Cl} \\ \text{C}\text{H}_2\text{C}\Theta(\Theta\text{H}) \end{Bmatrix}$  haben muss, während die durch einfache Substitution des Wasserstoffs der Propionsäure durch Chlor dargestellte Chlorpropionsäure Gährungsmilchsäure zu liefern scheint, daher wahrscheinlich die Structurformel  $\begin{Bmatrix} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{HClC}\Theta(\Theta\text{H}) \end{Bmatrix}$  besitzt.

Zur Darstellung der Fleischmilchsäure laugt man zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser aus, versetzt mit Barytwasser und dampft nach Abscheidung des Albumins durch Kochen, die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ein, versetzt den Rückstand mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, welcher die Fleischmilchsäure löst und beim Verdunsten im Wasserbade als gelbliche, syrupartige Flüssigkeit zurücklässt. Darstellung.

Theoretisches. Die beiden isomeren Milchsäuren eignen sich trefflich dazu, an die Theorie der chemischen Structur den Maassstab der Thatsachen anzulegen. Das Verhalten derselben zeigt unwiderleglich, dass beide Säuren die gleiche empirische Formel besitzen, fernerhin, dass sie beide eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe enthalten, verbunden mit einem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Da nun der Grund ihrer Verschiedenheit weder in der Hydroxyl- noch in der Carboxylgruppe gesucht werden kann, die beiden gemeinsam ist, so muss er in der Vertheilung des Wasserstoffs der Atomgruppe  $\text{C}_2\text{H}_4$  liegen. Nun sind, wie wir bereits S. 280 gezeigt haben, nicht nur allein zwei isomere Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_2\text{H}_4$ , nämlich  $\begin{Bmatrix} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{H}_2 \end{Bmatrix}$  Aethylen und  $\begin{Bmatrix} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{H} \end{Bmatrix}$  Aethyliden theoretisch möglich, sondern es liegen auch experimentelle Beweise für die Existenz beider Modificationen vor. Es liegt daher die Vermuthung nahe, die eine Milchsäure möge den Kohlenwasserstoff  $\begin{Bmatrix} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{H} \end{Bmatrix}$ , die andere den Kohlenwasserstoff  $\begin{Bmatrix} \text{C}\text{H}_2 \\ \text{C}\text{H}_2 \end{Bmatrix}$  mit  $\Theta\text{H}$  und  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  verbunden enthalten. Ein genaueres Studium der beiden Milchsäuren steht mit dieser Ansicht in vollkommener Uebereinstimmung und führt zu den oben gegebenen Structurformeln der beiden Milchsäuren:

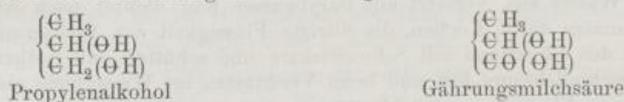


welche nicht nur die verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs in  $\text{C}_2\text{H}_4$  deutlich machen, sondern einen damit zusammenhängenden weiteren Unterschied beider Säuren aufzeigen. In der Aethylidenmilchsäure ist nämlich die Hydroxyl- und Carboxylgruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gelagert, in der Aethylenmilchsäure dagegen gehört die Hydroxylgruppe dem einen, die Carboxylgruppe dem anderen Kohlenstoffatom an. Die Gründe, welche für diese beiden Formeln sprechen, den Bildungs- und Umsetzungsweisen beider Säuren entnommen, machen in der That diese Structur in hohem Grade wahrscheinlich. Man erhält Gährungsmilchsäure aus Aldehyd, Blausäure und Salzsäure. Aldehyd aber,  $\begin{Bmatrix} \text{C}\text{H}_3 \\ \text{C}\text{H}\Theta \end{Bmatrix}$ , kann als Aethylidenoxyd betrachtet wer-

den. Es liefert ferner die Gährungsmilchsäure bei der trockenen Destillation und bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure neben Kohlenoxyd und Kohlensäure reichliche Mengen von Aldehyd.

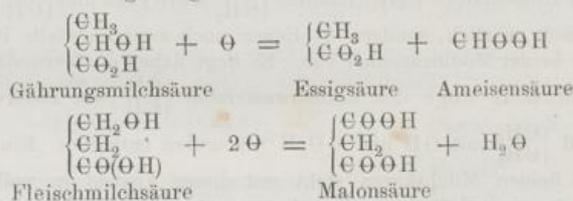
Sie entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Alkalien auf die Chlorpropionsäure der Structur  $\begin{Bmatrix} \Theta H_3 \\ \Theta H Cl \Theta \Theta (\Theta H) \end{Bmatrix}$ , wo einfacher Austausch von Cl gegen  $\Theta H$  Aethylidenmilchsäure liefern muss.

Endlich spricht auch für die in Frage stehende Structur der Uebergang des Propylenalkohols in Gährungsmilchsäure, da dieser dann ein sehr natürlicher ist, wenn wir die wahrscheinlichste Structurformel des Propylenalkohols der Betrachtung zu Grunde legen:



Die Fleischmilchsäure dagegen erhält man aus Aethylenverbindungen und zwar bei der Behandlung von Aethylenoxycyanür mit Alkalien, ferner aus Chlorpropionsäure der Structur  $\begin{Bmatrix} \Theta H_3 Cl \\ \Theta H_2 \Theta \Theta (\Theta H) \end{Bmatrix}$  die bei der Behandlung von Carbonylchlorür  $\Theta \Theta Cl_2$  mit Aethylen und Behandlung des Productes mit Wasser erhalten wird.

Zu Gunsten der Structurformeln beider Säuren spricht schliesslich auch noch ihr Verhalten bei der Oxydation durch Kaliumchromat und Schwefelsäure. Gährungsmilchsäure liefert nämlich nicht die ihr entsprechende Säure mit 4  $\Theta$ , sondern zwei Säuren: Essigsäure und Ameisensäure, Fleischmilchsäure giebt die ihr zugehörige Säure der Oxalsäurereihe, nämlich Malonsäure:



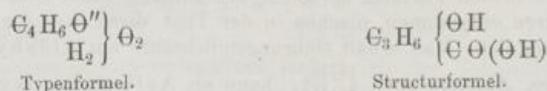
### Butylactylverbindungen.

Radical Butylactyl:  $C_4H_6\Theta''$  oder  $C_3H_6\Theta''$ .

Dieses Radical kann als Propylen-carbonyl betrachtet werden, allein für dieses sind wieder verschiedene Structuren möglich. Isomeren kommen hier vor, sind aber nicht erklärt. Wir lassen daher die Frage über die Structur des Kohlenwasserstoffs  $C_3H_6$  in Folgendem vorläufig unerörtert.

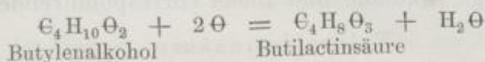
#### Butylactinsäure.

Syn. Oxybuttersäure.



Butylactin-  
säure.

Diese Säure entspricht dem Butylenalkohol, denn

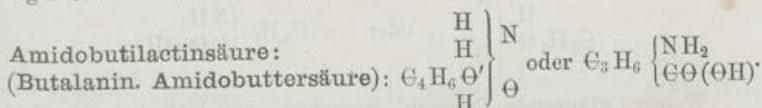


Sie wurde aber bisher nicht aus diesem, sondern bei der Oxydation des Amylenalkohols durch Salpetersäure erhalten; diese Oxydation ist nämlich so energisch, dass 1 At.  $\Theta$  des Amylenalkohols sich zu Kohlensäure oxydirt, während aus dem Rest Butilactinsäure entsteht.

Der Milchsäure ähnliche, farblose, stark saure, syrupähnliche Flüssigkeit, mit Basen wohlcharakterisirte Salze bildend. Das Barytsalz und das Kalksalz sind in Wasser leicht, das Zinksalz schwer löslich.

Durch Behandlung von Monobrombuttersäure mit Alkalien, oder mit Silberoxyd erhält man ebenfalls eine, der Butilactinsäure aus Amylenalkohol gleich zusammengesetzte Säure, deren Salze aber von jenen der letzteren einige Abweichungen zeigen. Welche dieser beiden Säuren, die sich ähnlich zu einander verhalten, wie gewöhnliche und Fleischmilchsäure, der gewöhnlichen Milchsäure homolog ist, oder was dasselbe ist, dem Butylenalkohol entspricht, ist noch zu entscheiden. Eine dritte gleich zusammengesetzte Säure ist die Acetonsäure, welche bei der Behandlung von Aceton mit Blausäure und wässriger Salzsäure erhalten wird.

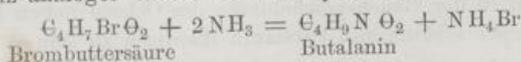
Amidobutilactinsäure:



Farblose, kleine Blättchen, oder sternförmig gruppirte Nadeln, geruchlos, von deutlich süßem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Erhitzt, sublimirt sie theilweise unzersetzt und entwickelt beim Schmelzen mit Kali Ammoniak.

Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Die salzsaure Verbindung, so wie überhaupt die Verbindungen mit Säuren sind sehr leicht löslich und krystallisirbar.

Wurde durch Behandlung von Monobrombuttersäure mit Ammoniak in ganz analoger Weise wie das Glycin erhalten:



Das Butalanin ist dem Aethylglycin isomer.

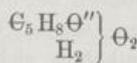
#### Valerolactylverbindungen.

Radical Valerolactyl:  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}''$  oder  $\text{C}_4\text{H}_8\text{C}\Theta''$ .

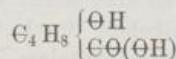
Dieses Radical als Butylenacetyl zu bezeichnen, wird in der Valerolactinsäure und der Amidovaleriansäure: ihrer Amidosäure, angenommen. Seine nähere Structur ist nicht ermittelt.

## Valerolactinsäure.

Syn. Oxyvaleriansäure.



Typenformel.



Structurformel.

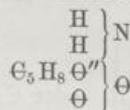
Krystallisirt in grossen rechteckigen Tafeln, die sehr leicht löslich, aber an der Luft nicht zerfliesslich sind. Leicht löslich auch in Alkohol und Aether, schmilzt bei 80° und verflüchtigt sich schon bei 100°, wie es scheint, ohne Zersetzung.

Ihre Salze, mit 1 At. einwerthiger Metalle sind meist gut krystallisirbar und zum Theil wenig löslich.

Man erhält die Valerolactinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf Brom- oder Chlorvaleriansäure bei höherer Temperatur.

## Amidovalerolactinsäure

(Valalanin Amidovaleriansäure):



oder



Valalanin.

Weisse, glänzende Prismen, geruchlos, von bitterlich-scharfem Geschmack, beim Erhitzen sublimirend. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem und schwer löslich in kochendem Weingeist, unlöslich in Aether.

Das Valalanin verbindet sich ebensowohl mit Säuren wie mit Metallen. Die salzsaure Verbindung krystallisirt in grossen durchsichtigen Tafeln, die salpetersaure als strahlig-krystallinische Masse. Auch die Kupfer- und Silberverbindung sind dargestellt.

Man erhält die Amidovalerolactinsäure durch Behandlung von Monobrom- oder Monochlorvaleriansäure mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre.

Ein einmal in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen neben Leucin aufgefundener Körper scheint mit Valalanin identisch zu sein.

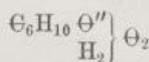
Aethylactamid und Lactäthylamid sind isomer mit Valalanin.

## Leucylverbindungen.

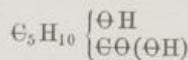
Radical Leucyl:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\Theta''$  oder  $\text{C}_5\text{H}_{10}\Theta\Theta''$ ,

demnach als Amylencarbonyl zu betrachten. Seine nähere Constitution ist unbekannt.

## Leucinsäure.



Typenformel.



Structurformel.

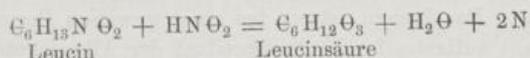
Leucin-  
säure.

Farblose Nadeln, die bei 73° C. schmelzen und schon bei etwa 100°

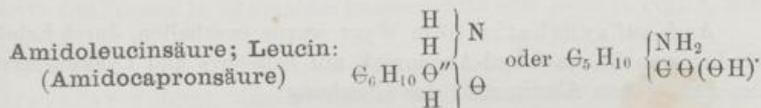
sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist die Leucinsäure leicht löslich. Bei längerem Erhitzen zerfällt sie in Wasser und ein krystallinisches, noch nicht weiter untersuchtes Anhydrid. Die Leucinsäure ist wie die Säuren der Reihe überhaupt zweiatomig aber einbasisch und giebt mit Basen zum Theil krystallisirbare in Wasser und Alkohol lösliche Salze.

Das Zinksalz,  $H_2\Theta$ , krystallisirt in seideglänzenden Schuppen. Die Alkalisalze sind nicht krystallisirbar.

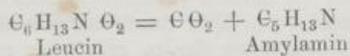
Man erhält die Leucinsäure in analoger Weise wie die Milchsäure Bildung. aus Glycin, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucylamido-säure (Leucin):



Auch bei der Behandlung einer alkalischen Auflösung von Leucin mit Chlorgas wurde sie dargestellt.



Perlmutterglänzende, schneeweisse Blättchen und Schüppchen, welche Leucin. sich fettig anfühlen, geschmack- und geruchlos sind. Unter dem Mikroskop erscheint das Leucin in feinen concentrisch gruppirten, zuweilen kugelige Massen darstellenden Nadeln. Bis auf  $170^\circ C.$  erhitzt, sublimirt es und giebt bei der trockenen Destillation Amylamin und Kohlensäure:



Das Leucin ist in 27 Thln. kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, in kochendem Weingeist ist es ebenfalls löslich, wenig in kaltem. Seine Lösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert es Leucinsäure (vergl. oben).

Bei der Behandlung mit starker Salzsäure in der Wärme giebt es Leucinsäure-imid (s. u.), bei der Behandlung mit Jodwasserstoff liefert es Ammoniak und Caprönsäure.

Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoff valeriansaures Kali, mit Bleisuperoxyd destillirt Butyr-aldehyd und Valeronitril, durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung oxalsaures und baldriansaures Kali, während es mit Braunstein und Schwefelsäure Valeronitril giebt.

Das Leucin verbindet sich wie seine Homologen mit Säuren, mit Basen und einigen Salzen.

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

Von den Verbindungen mit Metallen sind die Kupfer-, die Quecksilber- und die Bleiverbindung dargestellt. Auch sie sind krystallisirbar.

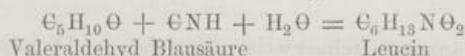
Vorkommen.

Leucin findet sich im Thierorganismus sehr verbreitet als Bestandtheil der meisten parenchymatösen Drüsensäfte; namentlich wurde es in der Bauchspeicheldrüse, der Leber, der Milz, der Thymusdrüse, den Lungen, dem Gehirn und pathologisch im Harn, aber nicht im Blute und dem Muskelsafte aufgefunden.

Bildung.

Das Leucin ist ein bei einer gewissen Periode der Zersetzung constant auftretendes Fäulnisproduct der Albuminate und Albuminoide (vgl. weiter unten); es entsteht bei der Behandlung derselben Stoffe mit kaustischen Alkalien, oder bei längerem Kochen derselben mit Schwefelsäure.

Auch auf synthetischem Wege wurde es erhalten, durch Erhitzen nämlich von Valeraldehyd-Ammoniak mit Salzsäure und Cyanwasserstoff, also analog dem Alanin nach der Gleichung:

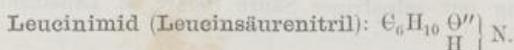


sowie durch Behandlung von Monobromcapronsäure mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre.

Darstellung.

Zur Darstellung des Leucins eignet sich besonders das Nackenband des Ochsen. Man kocht es 3 Stunden lang mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, scheidet die Schwefelsäure durch Kalk ab, entfernt den überschüssigen Kalk durch Schwefelsäure und dampft zur Krystallisation ein. Die Reinigung des so erhaltenen rohen Leucins ist eine umständliche.

Im Thierorganismus und bei der Zersetzung der Albuminate durch Säuren wird das Leucin häufig von Tyrosin begleitet, welches wir weiter unten besprechen werden.



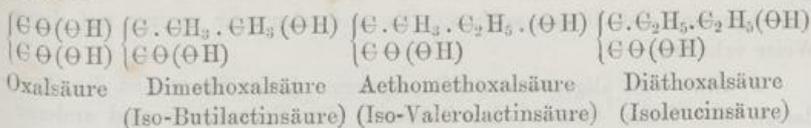
Leucinimid.

Diese Verbindung bildet sich bei der Behandlung der Albuminate mit kaustischen Alkalien, sowie bei der Fäulnis derselben neben Leucin und Tyrosin. Auch durch Einwirkung von starker Salzsäure auf Leucin in höherer Temperatur wird es erhalten. Feine weisse Nadeln, ohne Zersetzung sublimirbar, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Ammoniak und Kalilauge, löslich in kochendem Alkohol und wie es scheint, ohne Veränderung in starker Salpetersäure.

Isomere Säuren der Milchsäurereihe.

Isomere Säuren der Milchsäurereihe. — Ausser den beiden isomeren Milchsäuren sind noch drei Säuren dargestellt, welche der Butylactinsäure, Valerolactinsäure und Leucinsäure isomer sind.

Man erhält die Aether dieser Säuren, bei der Behandlung von Oxalsäure-Aethyläther mit Methyl- oder Aethyljodür, oder einem Gemenge von beiden und Zink. Aus dem so synthetisch erhaltenen Aether können die Säuren durch Baryhydrat abgeschieden werden. Die Bildung derselben erfolgt einfach dadurch, dass 1 At. Sauerstoff der Oxalsäure und zwar des Carbonyls:  $\text{C}\Theta$ , durch zwei einwerthige Alkoholradicale substituirt wird. Demnach erhalten diese Säuren nachstehende Structurformeln:



Nach diesen Formeln stehen sie zu den primären Säuren der Oxalsäurereihe in einem ähnlichen Verhältniss wie die secundären fetten Säuren zu den primären (vgl. S. 244).

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorür verwandeln sie sich unter Austritt von Wasser in Säuren der Oxalsäurereihe oder isomere (vgl. S. 265, 266, 267).

Dimethoxalsäure unterscheidet sich von der isomeren Butylactinsäure dadurch, dass sie fest, krystallisirbar und sehr flüchtig ist. Sie sublimirt schon bei 50°.

Aethomethoxalsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und ebenfalls sehr flüchtig, während die isomere Valerolactinsäure eine verschiedene Krystallform zu besitzen scheint, im Uebrigen aber der Aethomethoxalsäure so ähnlich ist, dass eine genauere Feststellung der Isomerie wünschenswerth erscheint.

Diäthoxalsäure ist in ihren Eigenschaften, namentlich auch in Schmelzpunkt und Sublimationstemperatur der Leucinsäure ebenfalls sehr nahe stehend.

## 2. Oxalsäurereihe.

Allgemeine Formel:



Die hierher gehörigen Säuren und ihre Radicale sind bereits auf S. 276 zusammengestellt. Die letzteren können weiter aufgelöst werden in zweimal Carbonyl ( $\text{C}\Theta$ )<sub>2</sub>, (Dicarbonyl) und in einen Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , mit Ausnahme des ersten Gliedes: des Oxalyls, welches einfach als Dicarbonyl:  $\text{C}_2\Theta_2$  selbst zu betrachten ist. Da die Säuren der Reihe daher die Carboxylgruppe  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  zweimal enthalten, so sind sie Dicarbonsäuren und daher zweiatomig und zweibasisch, sie enthalten zwei durch Metalle gleich leicht vertretbare Wasserstoffatome, sie geben daher zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure

330 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

und zwei zusammengesetzte Aetherarten: neutrale Aether und Aethersäuren.

Genauer studirt von diesen Säuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure und Brenzweinsäure.

Bildungsweisen.

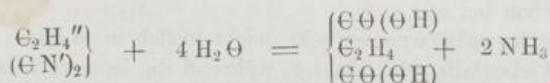
Die Bildungsweisen der Säuren der Oxalsäurereihe sind mehrfache.

1) Vor allem erscheinen sie theoretisch als den zweiatomigen Alkoholen der Formel  $C_n H_{2n} O_2$  zugehörige Säuren, welche aus diesen durch Austritt von 4 H und Eintritt von 2 O bei der Behandlung mit oxydierenden Agentien sich bilden sollten. Es sind aber nur wenige auf diese Weise erhalten.

2) Eine weit allgemeinere Bildungsweise dieser Säuren ist die Oxydation der fetten Säuren, der Oelsäure, der Neutralfette und anderer kohlenstoffreicher organischer Verbindungen durch Salpetersäure.

3) Auch durch vorsichtig geleitete Oxydation der Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$  mittelst übermangansauren Kaliums werden neben fetten Säuren mehrere Säuren der Oxalsäurereihe gebildet.

4) Man erhält diese Säuren weiterhin bei der Behandlung der Cyanüre der zweiatomigen Alkoholradicale  $C_n H_{2n}$  mit Alkalien; so erhält man bei der Behandlung von Aethylencyanür mit Alkalien Bernsteinsäure:

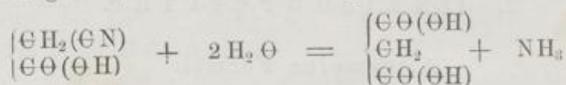


Aethylencyanür

Bernsteinsäure

Es geht demnach bei diesem Processe das Cyan, CN, in Carboxyl,  $C O_2 H$ , unter Austritt des Stickstoffs als Ammoniak über.

5) Auch aus Verbindungen, welche nur einmal Cyan, aber bereits einmal Carboxyl enthalten, können Säuren dieser Reihe dargestellt werden. Behandelt man Monochloressigsäure mit Cyankalium, so erhält man Monocyanessigsäure, diese mit Alkalien gekocht liefert Malonsäure:



Cyanessigsäure

Malonsäure

6) Endlich können einige dieser Säuren durch Oxydation der Säuren der Milchsäurereihe erhalten werden. So liefert Glycolsäure Oxalsäure, Milchsäure bei vorsichtiger Oxydation Malonsäure.

Von der Oxalsäurereihe aus kann man durch verschiedene Reactionen in die Reihe der fetten Säuren, in die Oelsäurereihe und in die Milchsäurereihe gelangen.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich z. B. Bernsteinsäure in Propionsäure, Oxalsäure in Ameisensäure; es findet dabei Abspaltung von Kohlensäure statt:

Die Säuren der Oxalsäurereihe können in fette Säuren, sowie in Säuren der Oel- und Milchsäurereihe verwandelt werden.

Beha-  
und  
Phosph

prakt

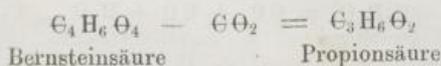
Säule  
Luft,  
zerfa-  
+ 2

dem  
160°  
aber  
130°  
gleich  
kläre

bei C

Chro

Volu



Säuren der Milchsäurereihe erhält man (vgl. oben S. 337) bei der Behandlung von Oxalsäureäther mit den Jodüren des Methyls, Aethyls und Zink und die so erhaltenen Säuren gehen bei der Behandlung mit Phosphorchlorür in Säuren der Oelsäurereihe über.

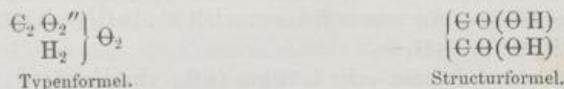
### Oxalylverbindungen.

Radical Oxalyl (Dicarbonyl):  $\text{C}_2\text{O}_2''$  oder  $\begin{array}{l} \text{C}\text{O} \\ \text{C}\text{O} \end{array}$ .

Von diesem Radical kennt man zahlreiche, zum Theil theoretisch wie praktisch wichtige Verbindungen.

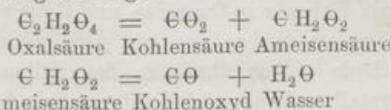
### Oxalsäure.

Syn. Kleesäure, Sauerkleesäure.



Die Oxalsäure stellt farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen dar, welche geruchlos sind, stark sauer schmecken und an der Luft, indem sie 2 Mol. Krystallwasser verlieren, zu einem weissen Pulver zerfallen. Die krystallisirte Säure hat demnach die Formel:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

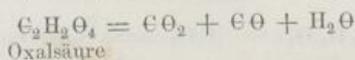
Die Oxalsäure löst sich in 9 Thln. kalten Wassers, leichter in kochendem und ist auch in Alkohol löslich. Wird sie vorsichtig auf 150° bis 160° C. erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, findet aber das Erhitzen rasch statt, so zersetzt sie sich bereits bei 120° bis 130° C. sehr lebhaft in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, während gleichzeitig auch Ameisensäure gebildet wird. Diese Zersetzungen erklären folgende Formelgleichungen:



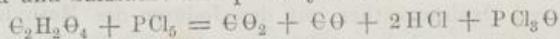
Es sind demnach zwei in einander übergehende Zersetzungsphasen. Dieselbe Zersetzung erfährt sie durch das Sonnenlicht in Lösung und bei Gegenwart von Uranoxydsalzen. Wichtigere Zersetzungen.

Oxydirende Stoffe, wie Braunstein, Bleisuperoxyd, Salpetersäure, Chromsäure verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erwärmen in gleiche Volumina Kohlensäure, Kohlenoxydgas und in Wasser:



Phosphorchlorid giebt mit Oxalsäure erwärmt, neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure Phosphoroxychlorid:



Wir erwähnen diese Zersetzungen deshalb ausführlicher, weil sie praktisches Interesse darbieten.

Auf die Eigenschaft der Oxalsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen, gründet sich nämlich eine Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases, vgl. Bd. I, 3. Aufl. S. 335.

Das Verhalten der Oxalsäure gegen oxydirende Agentien benutzt man zur Werthbestimmung des Braunsteins oder Mangansuperoxyds. Der Sauerstoff des letzteren bildet mit der Oxalsäure Kohlensäure, nach der Formelgleichung:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$ , mit Worten: für je 1 Mol. Braunstein werden 2 Mol. Kohlensäure entwickelt, oder in Zahlen ausgedrückt: 88 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 87 Theilen Braunstein. Kennt man daher das Gewicht der aus einem Gemenge von Braunstein, neutralem oxalsaurem Kali und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Kohlensäure, so kann man daraus den Procentgehalt eines käuflichen Braunsteins an reinem Superoxyd leicht berechnen.

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt sie in Glycolsäure:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ .

Die Oxalsäure ist ein sehr heftiges Gift, ein Umstand, der leicht praktische Bedeutung erhalten kann, weil sie in der Technik mehrfach angewandt wird, so namentlich als *Enlevage* in der Kattundruckerei und zum Bleichen des Strohs; auch in der analytischen Chemie findet sie zur Nachweisung des Kalks Anwendung.

Die Oxalsäure ist eine der stärksten Säuren unter den organischen, sie röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren, und treibt die Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Salzen aus. Ihre Salze sind in mehrfacher Beziehung wichtig. Wir werden sie weiter unten ausführlicher besprechen.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist ein in der Natur und besonders im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreiteter Körper. Zwar findet sie sich nur selten frei (in *Boletus sulfureus*), aber desto häufiger in Gestalt oxalsaurer Salze, als Kalisalz in Oxalis- und Rumexarten, als Natronsalz in Salicornia- und Salsolaarten, ganz besonders häufig aber als oxalsaurer Kalk theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgetrennt. In Krystallen findet sich letzteres Salz besonders reichlich in der Rhabarberwurzel (*Rheum*) und in vielen Flechten.

Im Thierreich findet sich die Oxalsäure immer nur an Kalk gebunden, meist jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. Man hat oxalsauren Kalk gefunden: im Harn, und zwar im normalen und pathologischen, vorzugsweise nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel, nach dem Genusse von Sauerampfer, moussirender Weine und kohlenensäurereicher Biere, so wie nach dem innerlichen Gebrauche dop-

Praktische Anwendungen davon. Darstellung des Kohlenoxydgases, des Phosphoroxychlorids und Braunsteinprobe.

Die Oxalsäure ist giftig.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist eine der in der Natur verbreitetsten Säuren.

pelt-kohlensaurer Alkalien; ferner in Harnsedimenten, in Blasensteinen (eine eigene Classe derselben: die sogenannten Maulbeersteine bildend), in den Excrementen der Raupen und den Gallengängen dieser Thiere, im Schleim der Gallenblase, endlich auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus.

Auch im Mineralreiche ist der oxalsaure Kalk nachgewiesen und zwar mit Kalkspathkrystallen, auch als Kruste auf einem Stück einer Marmorsäule vom Parthenon. Dieser Ueberzug, als Mineral Thierschit genannt, scheint von Flechten herzustammen, die auf dem Kalkstein vegetirten.

**Bildung und Darstellung.** Alle Bildungsweisen der Oxalsäure anzuführen, würde ebenso viel heissen, als eine Geschichte der chemischen Zersetzungen organischer Stoffe durch energische Oxydationsmittel geben; es wird daher genügen, darauf hinzuweisen, dass sich die Oxalsäure bei der Einwirkung der kochenden Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf die meisten organischen Verbindungen bildet.

Bildung  
und Dar-  
stellung.

Von hohem physiologischen Interesse ist ihre Bildung direct aus Kohlensäure durch Reduction derselben mittelst Natriummetalls. Leitet man über geschmolzenes Natrium, oder noch besser über Kaliumamalgam einen raschen Strom von Kohlensäure, so findet eine heftige Reaction statt und die Masse enthält nun oxalsaures Natron. Es gelingt also die Kohlensäure, ein so wichtiges Nahrungsmittel der Pflanzen, direct in eine eminent organische, im pflanzlichen Organismus so sehr verbreitete Säure überzuführen. Der Vorgang erscheint als Reduction, indem 2 Mol. Kohlensäureanhydrid,  $\text{C}_2\text{O}_4$ , durch Austritt von  $\text{O}$  in wasserfreie Oxalsäure,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{O}_3$ , übergehen.

Kann durch  
Reduction  
der Kohlen-  
säure erhal-  
ten werden.

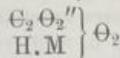
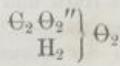
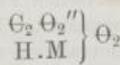
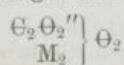
Früher hat man die Oxalsäure aus dem im Sauerklee, *Oxalis acetosella*, in reichlicher Menge vorkommenden Sauerklee Salz dargestellt, gegenwärtig aber gewinnt man sie aus Zucker, durch Behandlung desselben mit Salpetersäure. Man kocht längere Zeit, dampft hierauf zur Krystallisation ab und reinigt die noch etwas Salpetersäure enthaltende auskrystallisirte Oxalsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Beste Art  
ihrer Dar-  
stellung.

**Oxalsaure Salze.** Die Oxalsäure bildet drei Reihen von Salzen: neutrale, saure und übersaure.

Oxalsaure  
Salze.

Die allgemeinen Formeln dieser Salze sind:



neutrale Salze

saure Salze

übersaure Salze

Letztere sind, wie man sieht, zu betrachten als Verbindungen von einfach sauren Salzen mit Oxalsäure.

Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind die meisten oxalsauren

334 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Allgemeines Verhalten derselben. Salze schwer löslich oder unlöslich in Wasser, in Weingeist aber sind alle oxalsauren Salze unlöslich, oder schwerlöslich. Beim Glühen werden sie sämmtlich zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Erstere bleibt entweder bei der Base, oder auch sie geht fort und es bleibt ein Metalloxyd, oder endlich, es bleibt regulinisches Metall zurück und es entwickelt sich nur Kohlensäure. Auf letzterem Verhalten beruht die Reduction des Nickels und Kobalts aus den oxalsauren Salzen.

Wir erwähnen hier nur die interessanteren oxalsauren Salze:

Neutrales oxalsaures Kali:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_3'' \\ \text{K}_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2 + \text{H}_2\Theta$ . In Wasser leicht lösliche, monoklinoëdrische, farblose Krystalle, bei 160° C. ihr Krystallwasser verlierend.

Saures oxalsaures Kali:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_3'' \\ \text{H.K} \end{matrix} \right\} \Theta_2 + \text{H}_2\Theta$ . In kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Dieses Salz ist im Saft vieler Oxalis- und Rumexarten enthalten und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es wird unter dem Namen Kleesalz in den Handel gebracht, welches mehrfache technische Anwendung findet. Zuweilen besteht das käufliche Kleesalz aber auch aus übersaurem Salz, oder letzteres ist wenigstens beigemischt.

Uebersaures oxalsaures Kali:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_3'' \\ \text{H}_2 \\ \text{H.K} \end{matrix} \right\} \Theta_2 + 2\text{H}_2\Theta$ . Dieses dem Kleesalz häufig beigemischte oder dafür substituirte Salz von stark saurem Geschmack ist in Wasser noch schwerer löslich, wie das einfach saure; es bildet trikloëdrische Krystalle, welche bei 128° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Neutrales oxalsaures Ammoniak:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_3'' \\ (\text{NH}_4)_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$ . Farblose, glänzende, rhombische Krystalle, beim Erwärmen verwitternd und beim Erhitzen sich in Oxamid verwandelnd. Ist in Wasser leicht löslich und dient zur Nachweisung des Kalks, sowie zur Gewichtsbestimmung desselben in der analytischen Chemie.

Saures oxalsaures Ammoniak:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_3'' \\ \text{H.NH}_4 \end{matrix} \right\} \Theta_2 + \text{H}_2\Theta$ . Gleich dem vorigen, ist aber schwerer löslich in Wasser. Beim Erhitzen liefert es Oxamid und Oxaminsäure.

Oxalsaurer Kalk:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_3'' \\ \text{Ca}'' \end{matrix} \right\} \Theta_2 + 2\text{H}_2\Theta$ . Dieses Salz, welches, wie bereits oben erwähnt wurde, in der Natur sehr häufig vorkommt, zum Theil in den Pflanzenzellen krystallisirt, wie bei Rheum- und Flechtenarten, ausserdem auch im Harn und anderen thierischen Flüssigkeiten und eine eigene Classe von Blasensteinen bildet: die sogenannten Maulbeersteine, ist durch Vermischen der Lösungen von Chlorecalcium und oxalsauren Alkalien dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver. So wie es in Harnsedimenten, in den Pflanzen u. s. w. vorkommt, stellt es mikroskopische, zierliche, glänzende, das Licht stark brechende Quadratoctaëder dar, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen und für dieses Salz ganz charakteristisch sind. In Wasser, kaltem wie warmem, in Essigsäure und Salmiak ist der oxalsaurer Kalk ganz unlöslich, in Mineralsäuren löst er sich aber auf. Beim Glühen verwandelt er sich ohne Schwärzung in kohlen-sauren Kalk.

ist in der Natur sehr verbreitet.

wenig  
sehr l  
in Wa  
sauren  
erhitzt  
  
zende  
In W  
wässer  
des W  
in Ox  
der D  
M  
Oxalsä  
  
Das I  
Berei  
  
aroma  
Aethe  
allmä  
W  
Schwe  
  
beim  
leicht  
weing  
ständ  
  
Oel, B  
Desti  
  
sigke  
säure  
übers

Oxalsaurer Baryt und Strontian sind in Wasser ebenfalls sehr wenig lösliche Salze, oxalsäure Magnesia löst sich in Ammoniaksalzen sehr leicht. Die oxalsauren Salze der Oxyde der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. Manche davon sind geneigt, mit anderen oxalsauren Salzen Doppelsalze zu bilden. Das oxalsäure Silberoxyd rasch erhitzt, explodirt mit Heftigkeit.

Oxalsaures Silberoxyd explodirt beim raschen Erhitzen.

#### Aether und Aethersäuren der Oxalsäure.

**Oxalsäure-Methyläther:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2'' \\ (\text{C}_2\text{H}_3')_2 \end{array} \right\} \Theta_2$ . Grosse, bei 51° C. schmelzende, rhombische Tafeln von aromatischem Geruch, die bei 163° C. sieden. In Wasser, Alkohol und Methylalkohol löslich, zersetzt sich aber in der wässrigen Lösung sehr leicht, besonders beim Kochen. Durch kochendes Wasser und durch Alkalien wird der oxalsäure Methyläther sehr leicht in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt; es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols.

Oxalsäure-Methyläther.

Man erhält den Oxalsäure-Methyläther durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure.

**Methyloxalsäure:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2'' \\ \text{H. C}_2\text{H}_3' \end{array} \right\} \Theta_2$ ; im freien Zustande wenig bekannt. Das Barytsalz krystallisirt in Tafeln. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Oxalsäuremethyläthers enthalten.

Methyl-oxalsäure.

**Oxalsäure-Aethyläther:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2'' \\ (\text{C}_2\text{H}_5')_2 \end{array} \right\} \Theta_2$ . Oelartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, bei 185° C. siedend. Löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, worin er untersinkt, nicht, zerfällt mit Wasser allmählich in Alkohol und Oxalsäure. Specif. Gew. 1,093 bei 8° C.

Oxalsäure-äthyläther.

Wird durch Destillation von saurem oxalsaurem Kali mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

**Aethyloxalsäure:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2'' \\ \text{H. C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \Theta_2$ . Farblose Flüssigkeit, welche sich beim Concentriren der Lösung zersetzt. Das Kalisalz bildet in Wasser leicht lösliche Krystallschuppen. Dasselbe bildet sich beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Oxalsäure-Aethyläther und einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Kali.

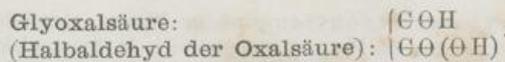
Aethyl-oxalsäure.

**Oxalsäure-Amyläther:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2'' \\ (\text{C}_5\text{H}_{11}')_2 \end{array} \right\} \Theta_2$ . Nach Wanzen riechendes Oel, bei 265° C. siedend. Von Wasser und Alkalien zersetzt. Wird durch Destillation der folgenden Verbindung gewonnen.

Oxalsäure-Amyläther.

**Amyloxalsäure:**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{O}_2'' \\ \text{H. C}_5\text{H}_{11}' \end{array} \right\} \Theta_2$ . Der obigen ähnliche ölige Flüssigkeit, zersetzt sich bei der Destillation in Wasser, Kohlenoxyd, Kohlen- säure und Oxalsäureamyläther. Durch Kochen von Amylalkohol mit überschüssiger Oxalsäure dargestellt.

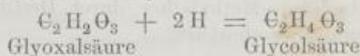
Amyloxal- säure.



Glyoxal-  
säure.

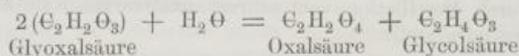
Auf den Zusammenhang dieser Verbindung mit der Oxalsäure einerseits und dem Glyoxal und der Glycolsäure andererseits wurde bereits S. 275 hingewiesen. Die Glyoxalsäure verhält sich zur Oxalsäure, wie die schweflige Säure zur Schwefelsäure, zur Glycolsäure wie der Aldehyd zum Alkohol.

Die Glyoxalsäure ist ein zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup, der in Wasser leicht löslich ist und damit eine saure Flüssigkeit giebt, welche die kohlen-sauren Salze zersetzt und die Basen vollkommen sättigt. Silberoxyd in selbe eingetragen, wird theilweise aufgelöst, theilweise reducirt. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt und auch bei stärkerem Erwärmen für sich (unzersetzt?) unter Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird sie in Glycolsäure zurückverwandelt:

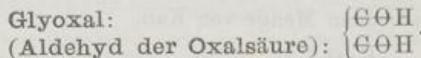


Mit Basen giebt die Glyoxalsäure die glyoxalsauren Salze. Dieselben sind zum Theil krystallisirbar, enthalten 1 At. Metall und verbinden sich ähnlich den Aldehyden mit sauren schwefligsauren Salzen zu leicht krystallisirbaren Doppelverbindungen; auch mit Ammoniak vereinigen sie sich leicht zu Doppelsalzen.

Das Kalksalz bildet harte prismatische Krystalle, die erst bei 180° C. sich zersetzen. Ist in Wasser schwer löslich und verbrennt beim Erhitzen mit dem Geruch des gebrannten Zuckers. Wird glyoxalsaurer Kalk mit überschüssigem Kalkwasser gekocht, so verwandelt er sich in oxalsauren und glycolsauren Kalk:



Die Glyoxalsäure wird bei der Oxydation des Alkohols durch rothe rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, neben mehreren anderen Producten erhalten. Durch oxydirende Agentien geht sie leicht in Oxalsäure über.



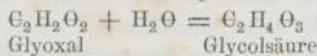
Glyoxal  
verhält  
sich im All-  
gemeinen  
wie ein  
Aldehyd.

Dieser Körper wird neben der Glyoxalsäure bei der vorsichtig geleiteten Oxydation des Weingeistes durch Salpetersäure erhalten. Im reinen Zustande ist er eine feste amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die an feuchter Luft zerfließlich ist und sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst.

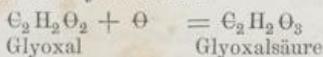
Das Glyoxal zeigt mehrere den Aldehyden zukommende Eigenschaften. Es reducirt aus salpetersaurer Silberoxyd-Ammoniak-Lösung das Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels und verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindun-

gen. Auch mit saurem schwefligsauren Baryt vereinigt es sich zu einer Verbindung, die durch Schwefelsäure zerlegt das reine Glyoxal liefert.

Kaustische Alkalien verwandeln es in Glycolsäure:

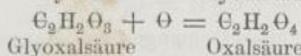
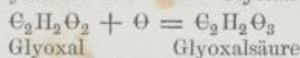
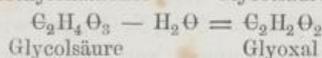
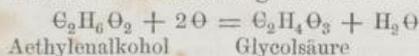


verdünnte Salpetersäure in Glyoxalsäure:



ein Ueberschuss von Salpetersäure führt es aber sogleich in Oxalsäure über.

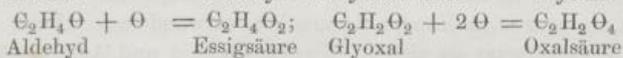
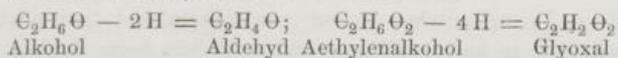
Die Beziehungen des Aethylenalkohols zur Glycolsäure, Glyoxalsäure, dem Glyoxal und der Oxalsäure gestalten sich demnach wie folgt:



Zusammenstellung der Beziehungen des Aethylenalkohols zu Glycolsäure, Glyoxalsäure, Glyoxal und Oxalsäure.

Die Glycolsäure bildet sich demnach aus dem Aethylenalkohol, indem derselbe 2 At. H verliert und 1 At. O aufnimmt. Die Glycolsäure aber geht unter Verlust von 1 Mol. Wasser in Glyoxal über. Dieses wird durch Aufnahme von 1 At. O zu Glyoxalsäure, diese letztere durch Aufnahme von einem weiteren Atom O zu Oxalsäure.

Das Glyoxal steht daher zur Oxalsäure einer- und zum Aethylenalkohol andererseits allerdings in derselben Beziehung, wie ein Aldehyd. Denn

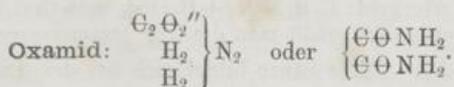


während Glycol- und Glyoxalsäure intermediäre, durch die mehratomige Natur der Radicale gewissermaassen bedingte und daher bei den einatomigen Alkoholen fehlende Zwischenglieder sind.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal bilden sich zwei organische Basen: das Glycosin:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4$  und das Glyoxalin:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , sonach beide sauerstofffrei. Ihre Constitution ist noch nicht genügend erforscht.

Verhalten zu Ammoniak.

#### Ammoniakderivate der Oxalsäure.



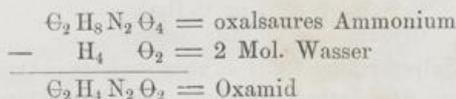
Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, in heissem Wasser wenngleich schwierig löslich.

338 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

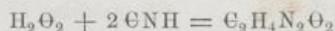
Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak und Oxalsäure. Beim raschen Erhitzen wird es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Carbamid (Harnstoff) zersetzt.

Bildungs-  
weisen  
desselben.

Das Oxamid bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen des neutralen oxalsauren Ammoniums:



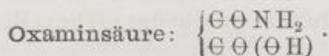
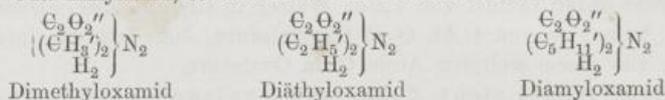
bei Zersetzung des Oxalsäure-Aethyläthers durch Ammoniak und auf mehrfach andere Weise: so wenn man mit Cyangas gesättigtes Wasser mit etwas Aldehyd vermischt, ohne dass dabei der Aldehyd eine Veränderung erleidet:  $\text{C}_2 \text{N}_2 + 2 \text{H}\Theta = \text{C}_2 \text{H}_4 \text{N}_2 \text{O}_2$ ; so wie bei allmählicher Einwirkung der wässerigen Lösungen von Cyanwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd:



Auch bei dem Erhitzen eines Gemenges von Mangansperoxyd, Cyankalium und etwas Schwefelsäure wird Oxamid gebildet.

Secundäre  
Oxamide.

Behandelt man Oxalsäure-Aethyläther statt mit Ammoniak mit Methyl-, Aethyl- oder Amylamin, so erhält man die secundären Amide:



Oxamin-  
säure.

Weisses krystallinisches Pulver von saurem und dann adstringirendem Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich, beim Kochen mit Wasser sich in saures oxalsaures Ammoniak verandelnd. Beim Erhitzen über 173° C. zersetzt sie sich in Wasser, Oxamid und Ameisensäure.

Beim Kochen mit ätzenden Alkalien wird sie unter Ammoniakentwicklung in Oxalsäure verwandelt.

Da die Oxaminsäure noch eine Carboxylgruppe enthält, verhält sie sich als wahre Säure und liefert Salze und zusammengesetzte Aether.

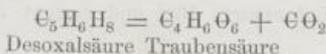
Man erhält die Oxaminsäure durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniaks, bis es anfängt, kohlenensaures Ammoniak auszugeben. Man löst in Wasser auf und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure. Besser noch durch Kochen von Oxamid mit ammoniakhaltigem Wasser, wobei das Ammoniak keine Veränderung erleidet und das Oxamid einfach durch Wasseraufnahme in oxaminsaures Ammonium übergeht:  $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{N}_2 \text{O}_2 + \text{H}_2 \Theta = \text{C}_2 \text{H}_2 (\text{NH}_2) \text{N}\Theta_2$ . Durch Zerlegung des Ammoniaksalzes erhält man die freie Oxaminsäure.

Desoxal-  
säure.

Desoxalsäure:  $\text{C}_5 \text{H}_6 \text{O}_8$ . Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäthyläther, wobei der letztere in den Aether der neuen Säure:  $\text{C}_5 \text{H}_3 (\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{O}_8$  übergeht. Dieser stellt wohlausgebildete, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Krystalle dar

und verwandelt sich beim Kochen mit Kali in desoxalsaures Kali, aus welchem die Säure auf mehrfache Weise isolirt werden kann.

Die Desoxalsäure stellt an feuchter Luft zerfliessliche, stark sauer schmeckende Krystalle dar, die in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind. In der Wärme zerfällt sie in Traubensäure und Kohlensäure:



Auch beim Kochen mit Wasser erfolgt diese Umsetzung.

Die Desoxalsäure ist dreibasisch und bildet mit 2 u. 3 At. Metall krystallisirbare Salze.

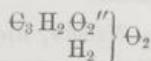
Ihre Constitution so wie ihre Bildung sind noch nicht genügend aufgeklärt.

### Malonylverbindungen.

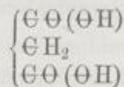
Radical Malonyl:  $C_3H_2O_2''$  oder  $CH_2 \cdot COCO$ .

Von diesem Radical ist vorläufig nur eine Verbindung bekannt, die

#### Malonsäure.

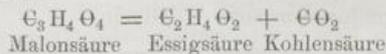


Typenformel.



Structurformel.

Grosse, rhomboëdrische Krystalle von blätteriger Structur. Schmeckt stark sauer und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure:



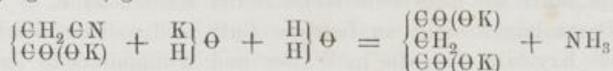
Die Lösung der Säure reducirt Quecksilberoxydul- und Goldsalze beim Erwärmen und bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Die sauren Salze sind meist gut krystallisirbar, aber mit Ausnahme der Salze der Alkalien ziemlich schwer löslich.

Die Säure bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch saures chromsaures Kali neben anderen Producten, ferner beim Kochen von Barbitursäure mit Kalilauge (vgl. Harnsäure). Theoretisch sehr interessant und zugleich für ihre Darstellung am geeignetsten ist ihre Bildung aus Cyanessigsäure, auf welche wir bereits S. 339 aufmerksam gemacht haben.

Man erhitzt Monochloressigsäureäther mit Cyankalium, wobei unter Abscheidung von Chlorkalium Cyanessigsäureäther gebildet wird, der durch Be-

340 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

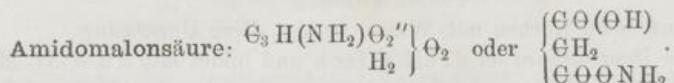
handlung mit Kali cyanessigsäures Kalium liefert. Dieses aber mit Kalilauge gekocht, giebt malonsäures Kalium und Ammoniak:



Cyanessigsäures Kali

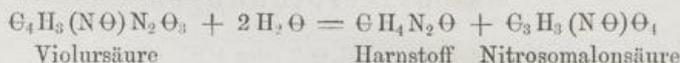
Malonsäures Kalium

Wenn kein Ammoniak mehr entweicht, neutralisirt man mit Essigsäure, fällt durch Bleizucker malonsäures Blei und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff.

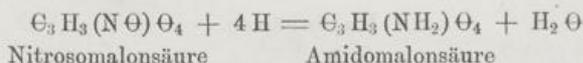


Amido-  
malonsäure.

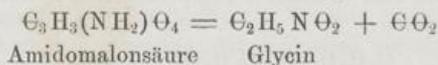
Diese Säure erhält man auf einem Umwege aus der unten zu erwähnenden Violursäure, welche als Malonylharnstoff (Barbitursäure) betrachtet werden kann, in welcher 1 At. H durch N O ersetzt ist. Diese Säure zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Nitrosomalonsäure und Harnstoff:



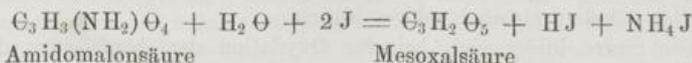
Mit Natriumamalgam verwandelt sich aber die Nitrosomalonsäure in Amidomalonsäure nach der Gleichung:



Die Amidomalonsäure krystallisirt in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, in Alkohol dagegen wenig, angenehm sauer schmecken, beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen und sich zersetzen. Auch beim Erwärmen der wässerigen Lösung findet Kohlensäureentwicklung statt; in beiden Fällen bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure Glycin nach der Gleichung:



Behandelt man die wässerige Lösung der Amidomalonsäure mit Jodkalium und Jod in der Wärme, so geht sie in Mesoxalsäure (vgl. weiter unten) über unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoff und Jodammonium:



Die Amidomalonsäure ist einbasisch und liefert krystallisirbare Salze.

## Succinylverbindungen.

Radical Succinyl:  $C_4H_4O_2''$  oder  $C_2H_4 \cdot COCO$ .

Dieses Radical kann seiner Zusammensetzung nach als Aethylendicarbonyl betrachtet und demgemäss  $\begin{Bmatrix} CO \\ C_2H_4 \\ CO \end{Bmatrix}$  geschrieben werden. Theoretisch sind zwei derartige Radicale möglich, nämlich Aethylendicarbonyl und Aethylidencarbonyl, also



und

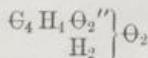


Aethylendicarbonyl

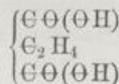
Aethylidencarbonyl

Mit Sicherheit ist aber nur das erstere bekannt. Eine Aethylidenbernsteinsäure ist nämlich noch problematisch.

## Bernsteinsäure.



Typenformel.



Structurformel.

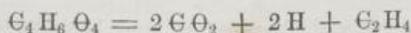
Die Bernsteinsäure aus wässriger Lösung krystallisirt, stellt blendend weisse, glänzende rhombische Prismen und rhomboëdrische Tafeln dar, ist geruchlos und besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwierig in kaltem, aber leicht in heissem Alkohol und wenn sie rein ist, ziemlich schwierig in Aether.

Bernsteinsäure.

Bei 175° bis 180° C. schmilzt sie, und zersetzt sich, rasch weiter erhitzt, grösstentheils in Bernsteinsäureanhydrid und Wasser. Vorsichtig auf 140° C. erhitzt, sublimirt sie unzersetzt in, Kratzen im Schlunde erregenden Dämpfen.

Wasserentziehende Agentien verwandeln sie in Bernsteinsäureanhydrid, beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert sie Propionsäure, während sie schmelzendes Aetzkali in Oxalsäure verwandelt. Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen ihre Lösungen im Sonnenlicht in Kohlensäure und Propionsäure.

Durch den Strom werden endlich ihre Lösungen in Kohlensäure, Wasserstoffgas und Aethylen zerlegt:



Die Bernsteinsäure gehört übrigens zu den beständigsten organischen Säuren.

Vorkommen: ist in der Natur ziemlich häufig aufgefunden.

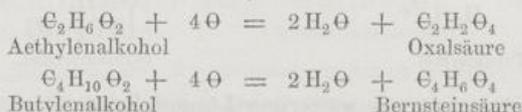
Vorkommen. Die Bernsteinsäure findet sich in der Natur ziemlich häufig. Vor Allem ist sie im Bernstein, einem fossilen Harze vorweltlicher Pinien, enthalten, welches an vielen Orten, vorzugsweise aber im Sande und aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste Ostpreussens vorkommt, sodann in einigen Braunkohlen; ausserdem wurden sie oder ihre Salze im Terpentin und Terpentinöl, in Lactuca- und Artemisia-Arten, ferner auch im Thierreich als Bestandtheil der Hydattiden- und Hydroceleflüssigkeit und der parenchymatösen Säfte der Thymusdrüse des Kalbes, der Milz und Schilddrüse des Ochsen nachgewiesen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Bernsteinsäure bildet sich bei Oxydation vieler organischer Verbindungen durch Salpetersäure, so namentlich der Fette, des Waxes, Wallraths, der Fettsäuren, ferner beim Faulen asparaginhaltiger Pflanzensäfte, bei der Gährung des äpfelsauren, fumarsauren, maleinsäuren und aconitsauren Kalks und endlich bei der geistigen Gährung des Zuckers, wobei ein Theil des letzteren sich in Bernsteinsäure, die hier als Nebenproduct auftritt, zu verwandeln scheint.

Die Bernsteinsäure ist die dem Butylenalkohol und der Butylactinsäure entsprechende Säure.

Ihrer Zusammensetzung nach ist die Bernsteinsäure die dem Butylenalkohol eigenthümliche Säure, die zu ihm in demselben Verhältnisse steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol:

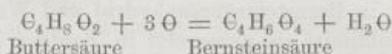


Sie ist aber als Oxydationsproduct des Butylenalkohols oder der intermediären Butylactinsäure noch nicht nachgewiesen.

Besonders interessant sind ihre Bildungsweisen, welche auf Oxydation oder Reduction anderer Säuren beruhen.

Sie entsteht durch Oxydation aus Buttersäure,

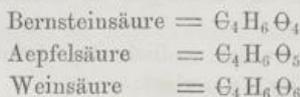
Durch Oxydation soll sie aus der Buttersäure entstehen, nach der Formelgleichung:



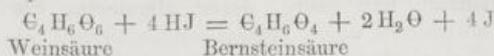
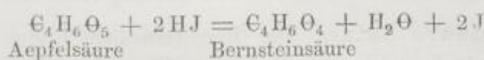
Eine Umsetzung, die übrigens nicht unbestritten ist.

durch Reduction aus Weinsäure und Aepfelsäure.

Durch Entziehung von Sauerstoff entsteht sie aus zwei Säuren, die zu ihr in einem einfachen Verhältnisse stehen, indem sie ein und resp. zwei Atome Sauerstoff mehr enthalten:



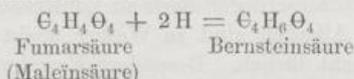
In der That lassen sich Aepfelsäure und Weinsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure nach folgenden Formelgleichungen verwandeln:



Durch directe Aufnahme von Wasserstoff kann die Bernsteinsäure aus zwei isomeren Säuren erhalten werden, die 2 At. H weniger enthalten: Fumarsäure und Maleinsäure.

Sie entsteht durch Addition von H aus Fumarsäure und Maleinsäure

Behandelt man Fumarsäure oder Maleinsäure mit Natriumamalgam, so gehen beide in Bernsteinsäure über:



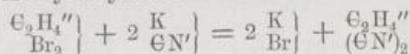
Die Entstehung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem, fumarsaurem und maleinsaurem Kalk durch Gährung ist nach diesen Thatsachen ohne Weiteres verständlich.

Auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Trichlorphenomalsäure wird Bernsteinsäure gebildet.

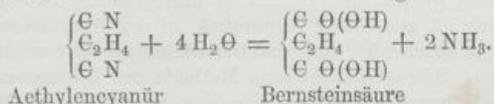
Endlich kann die Bernsteinsäure auch auf synthetischem Wege dargestellt werden, und zwar aus einer Aethylenverbindung.

Gewinnung durch Synthese.

Behandelt man Aethylenbromür mit Cyankalium, so erhält man Bromkalium und Aethylencyanür:



Lässt man hierauf auf Aethylencyanür Kali in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht unter Ammoniakentwicklung bernsteinsaures Kali:



Der Vorgang besteht demnach darin, dass beide CN-Gruppen in Carboxyl  $\text{CO}_2\text{H}$  verwandelt werden, indem der Stickstoff mit Wasserstoff als Ammoniak austritt.

Nach dieser synthetischen Bildungsweise und nach dem Verhalten im Strome kann es kaum bezweifelt werden, dass die Bernsteinsäure Aethylendicarbonensäure und nicht Aethylidendicarbonensäure ist.

Man gewinnt die Bernsteinsäure entweder durch trockne Destillation des Bernsteins und Abdampfen des Destillates, wobei die rohe Säure erhalten wird, die durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt und dann aus Wasser umkrystallisiert wird; am besten aber durch Gährenlassen des äpfelsauren Kalks (vergl. Äpfelsäure weiter unten). Derselbe wird mit Wasser und faulem Käse mehrere Tage lang bei 30° bis 40° C. stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlen-saurem Kalk verwandelt. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wird daraus die Bernsteinsäure abgeschieden, die gelöst bleibt und durch Abdampfen krystallisiert erhalten wird.

Darstellung.

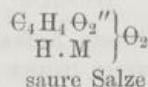
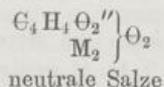
Das *Sal Succini volatile* der Pharmacie ist mit empyreumatischem Oel verunreinigte, aus Bernstein dargestellte Bernsteinsäure.

Sal Succini volatile.

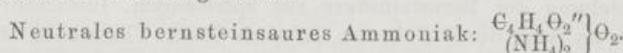
344 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Bernstein-  
saure Salze.

Bernsteinsäure Salze. Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, deren allgemeine Formeln nachstehende sind:



Die bernsteinsäuren Salze können, ohne sich zu zersetzen, bis auf 200° C. erhitzt werden; beim Glühen werden sie zersetzt, wobei die mit alkalischer, oder alkalisch-erdiger Basis in kohlen-säure Salze übergehen. Die bernsteinsäuren Alkalien sind in Wasser leicht, die übrigen Salze schwieriger, oder nicht löslich. Besondere Erwähnung verdienen ihrer praktischen Beziehung halber:



Neutrales  
bernstein-  
säures  
Ammoniak.

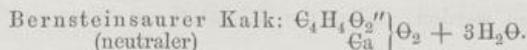
In Wasser und Alkohol leicht lösliche, wohlausgebildete Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren, beim Abdampfen ihrer Lösung sich ebenfalls in das saure Salz verwandeln und beim Erhitzen sich in Ammoniak, Wasser und Succinimid zerlegen.

Dieses Salz findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung. Man erhält es in Lösung, indem man das saure Ammoniak-salz mit Ammoniak genau neutralisirt.

Liquor  
cornu cervi  
succinatus.  
Basisch  
bernstein-  
säures  
Eisenoxyd.

Mit brenzlichem Oel verunreinigt, ist es in dem *Liquor cornu cervi succinatus* enthalten.

Basisch-bernsteinsäures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes ist noch nicht genau festgestellt. Aus neutralen Eisenoxydsalzen wird durch bernsteinsäures Ammoniak alles Eisen in Gestalt dieses Salzes als ein röthlich-brauner Niederschlag gefällt, der getrocknet und geglüht, Eisenoxyd lässt, in Säuren leicht löslich ist und durch Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich Eisenoxydhydrat abscheidet, während Bernsteinsäure als bernsteinsäures Ammoniak gelöst wird. Hierauf beruht eine Methode der Bestimmung des Eisens und Trennung desselben von Mangan, da das bernsteinsäure Manganoxydul in Wasser löslich ist.



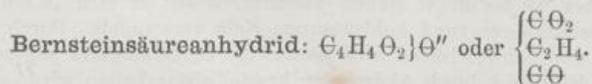
Bernstein-  
saurer Kalk.

In Wasser und Essigsäure schwerlösliche Nadeln, welche beim Erhitzen auf 100° C. 2½ Mol. Krystallwasser verlieren, bei 200° C. aber auch das letzte. Dieses Salz kann auch mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten werden.

Saurer bernsteinsäurer Kalk bildet in Wasser wenig lösliche Prismen, die schon bei 150° C. zersetzt werden.

Aether u.  
Aether-  
säuren der  
Bernstein-  
säure.

Die Aether und Aethersäuren der Bernsteinsäure werden in analoger Weise wie jene der Oxalsäure dargestellt und verhalten sich auch diesen sehr ähnlich. Sie bieten kein besonderes Interesse dar.



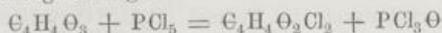
Bernstein-  
säure-  
anhydrid.

Das Bernsteinsäure-Anhydrid ist eine weisse, krystallinische Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist und sich beim Kochen

mit Wasser in Bernsteinsäure verwandelt. Es schmilzt bei 115° bis 120° C. und setzt sich mit Ammoniak in Succinimid und Wasser um.

Man erhält das Bernsteinsäureanhydrid durch Destillation der Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid); auch bei der Destillation der Bernsteinsäure für sich, oder mit Phosphorchlorid wird es gewonnen.

Behandelt man Bernsteinsäureanhydrid mit Phosphorchlorid, so setzt es sich nach der Formelgleichung:



in Succinylchlorür und Phosphoroxychlorid um.

Succinylchlorür:  $C_4H_4O_2Cl_2$  oder  $\begin{cases} C\Theta Cl \\ C_2H_4 \\ C\Theta Cl \end{cases}$ , ist ein an der Luft

rauchendes Liquidum von reizendem Geruch, bei etwa 190° C., jedoch unter partieller Zersetzung siedend. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Bernsteinsäure. Alkohol verwandelt es in Bernsteinsäure-Aethyläther und Salzsäure. Succinylchlorür.

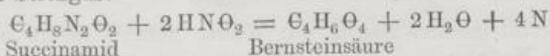
#### Ammoniakderivate der Bernsteinsäure.

Succinamid:  $C_4H_4O_2''$   $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N_2$  oder  $\begin{cases} C\Theta NH_2 \\ C_2H_4 \\ C\Theta NH_2 \end{cases}$ , entsteht bei der Ein-

wirkung von Ammoniak auf Bernsteinsäureäthyläther.

Weisse Krystalle, in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid. Succinamid.

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert es Bernsteinsäure, Wasser und Stickgas:



Succinaminsäure:  $C_4H_4O_2''$   $\left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$  oder  $\begin{cases} C\Theta NH_2 \\ C_2H_4 \\ CO(\Theta H) \end{cases}$ , ist im freien Zu-

stande nicht bekannt.

Das Silbersalz der Säure erhält man beim Kochen von Succinimid-silber mit sehr verdünntem Ammoniak. In freiem Zustande verwandelt sich die Säure in Succinimid. Succinaminsäure.

Succinimid:  $C_4H_4O_2''$   $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} N + H_2\Theta$ , schöne rhombische Tafeln, die

an der Luft ihr Krystallwasser verlieren, bei 210° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Succinimid.

Sulfobernsteinsäure.

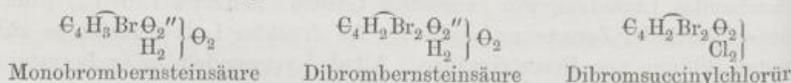
Sulfobernsteinsäure (Bernsteinschwefelsäure),  $C_4H_6SO_7$ , entsteht, wenn Schwefelsäureanhydrid auf Bernsteinsäure einwirkt, sowie bei der Oxydation von Monosulfoäpfelsäure durch verdünnte Salpetersäure. Schwer krystallisirbare, zerfließliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse von stark saurem Geschmack. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie allmählich in Bernsteinsäure und Schwefelsäure.

Die Säure ist dreibasisch und bildet mit 3 At. Metall neutrale, leicht lösliche Salze.

Ihre Structur wird durch die Formel  $\begin{matrix} \{C\Theta(OH) \\ C_2H_3SO_2(\Theta H) \\ C\Theta(OH) \end{matrix}$  ausgedrückt.

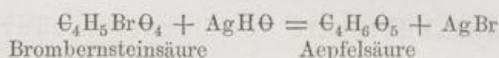
## Substitutionsderivate der Bernsteinsäure.

Von solchen sind dargestellt:

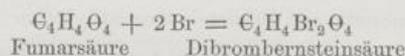


Mono- und Dibrombernsteinsäure.

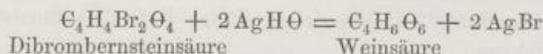
Die Monobrombernsteinsäure geht mit Silberoxyd gekocht in Aepfelsäure über:



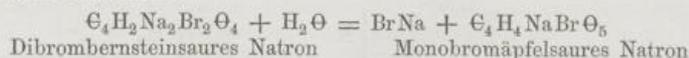
Die Dibrombernsteinsäure kann auf dem Wege der Substitution, aber auch durch directe Vereinigung von Brom mit Fumarsäure erhalten werden:



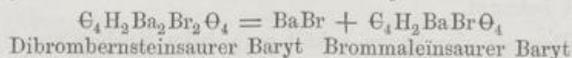
Mit Silberoxyd gekocht, geht die Dibrombernsteinsäure in (inactive) Weinsäure über:



Dibrombernsteinsaures Natron mit Wasser gekocht liefert monobromäpfelsaures Natron:

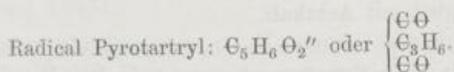


Dibrombernsteinsaurer Baryt dagegen zerfällt beim Kochen seiner Lösung in Brombaryum und brommaleinsauren Baryt:



Beide gebromte Bernsteinsäuren werden bei der Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Bernsteinsäure zurückverwandelt.

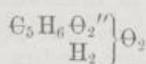
## Pyrotartrylverbindungen.



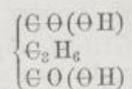
Dieses Radical erscheint demnach als Propylendicarbonyl. Von seinen Verbindungen erwähnen wir:

## Brenzweinsäure.

Syn. Pyrotartrylsäure.



Typenformel.

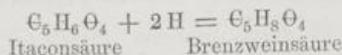


Structurformel.

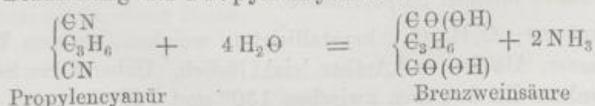
Farblose, rhombische Säulen, die schon bei 112° C. schmelzen und bei 190° C. sieden, wobei sie theilweise in Anhydrid übergehen. Die Brenzweinsäure löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und ist auch in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ohne Zersetzung löslich. Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen ihre Lösungen im Sonnenlicht in Kohlensäure und Buttersäure. Pyrotartrylsäure.

Mit Basen bildet sie zwei Reihen, in Wasser meist löslicher Salze, von welchen die sauren leicht, die neutralen schwierig krystallisiren.

**Bildung und Darstellung.** Ihrer Zusammensetzung nach ist die Brenzweinsäure die dem Amylenalkohol entsprechende zweibasische Säure, welche zu ihm in dem Verhältnisse steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol, allein sie ist bisher aus Amylenalkohol nicht erhalten. Dagegen entsteht sie aus drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, die 2 At. H weniger enthalten, wie die Brenzweinsäure, — bei der Einwirkung von H *in statu nascendi*, durch directe Addition des letzteren, also in derselben Weise wie Bernsteinsäure aus Fumarsäure: Bildung und Darstellung.



Dass sie der Bernsteinsäure wirklich homolog ist, geht ausserdem aus ihrer Bildungsweise auf synthetischem Wege hervor. So wie man nämlich die Bernsteinsäure durch Behandlung von Aethylenyanür mit alkoholischer Kalilösung gewinnen kann, so die Brenzweinsäure durch gleiche Behandlung des Propylencyanürs:



Die Brenzweinsäure ist ferner eines der Producte der Oxydation der Sebacylsäure mit Salpetersäure, bildet sich aber auch bei der trocknen Destillation der Weinsäure und des Weinstein, so wie beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali.

Um sie darzustellen, erhitzt man ein Gemenge von Weinstein und Bimsstein allmählich in einer Retorte und versetzt das Destillat mit Wasser, worin die Brenzweinsäure sich löst und daraus durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

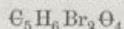
Destillirt man Brenzweinsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man

Brenzweinsäure-Anhydrid.

**Brenzweinsäureanhydrid:**  $C_5H_6O_2''\Theta$ , als ein farbloses, anfangs süßlich, dann scharf und sauer schmeckendes, in Alkohol lösliches Liquidum, welches sich bei  $230^\circ C.$  ohne Zersetzung verflüchtigt. Reagirt neutral und geht bei längerer Berührung mit Wasser in Brenzweinsäure über.

Substitutionsproducte der Brenzweinsäure.

Als Substitutionsproducte der Brenzweinsäure sind gewisse Säuren zu betrachten, die man nicht direct aus Brenzweinsäure, sondern durch directe Addition von Brom zu Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure erhalten hat, und die nach ihrer Zusammensetzung als



Dibrombrenzweinsäure

betrachtet werden können.

Man hat sie Ita-, Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure genannt, da sie in der That nur isomer, aber nicht identisch sind.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam gehen aber alle drei Säuren in gewöhnliche Brenzweinsäure über.

Lipinsäure.

Lipinsäure. Unter diesem Namen wurde von einigen Chemikern eine mit Brenzweinsäure isomere Säure beschrieben, die bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure erhalten wurde und in undeutlichen Warzen krystallisirte. Diese Säure hielt man früher für die der Bernsteinsäure wirklich homologe, allein nicht nur ist dies durch das genauere Studium der Brenzweinsäure widerlegt, sondern es ist auch die Existenz der Lipinsäure selbst zweifelhaft geworden. Jedenfalls ist das, was als Lipinsäure beschrieben wurde, kein reiner Körper.

Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure.

Diese sechs Säuren der Bernstein- oder Oxalsäurereihe sind noch sehr unvollkommen studirt, ja es ist durch neuere Untersuchungen zweifelhaft geworden, ob sie als chemische Individuen und nicht vielmehr als Gemenge zu betrachten seien. Alle entstehen gemeinschaftlich neben Bernsteinsäure und Kohlensäure bei der Oxydation der fetten Säuren, oder der Oelsäure mittelst Salpetersäure.

Adipinsäure.

**Adipinsäure:**  $C_6H_{10}O_4$ , krystallisirt in weichen, weissen Warzen, und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ueber ihren Schmelzpunkt schwanken die Angaben zwischen  $130^\circ$  und  $145^\circ C.$

**Pimelinsäure:**  $C_7H_{12}O_4$ , krystallisirt in zu Krusten vereinigten Körnern. Ist in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwieriger. Ueber den Schmelzpunkt schwanken die Angaben zwischen  $114^\circ$  und  $134^\circ C$ . Pimelinsäure.

**Korksäure; Suberinsäure:**  $C_8H_{14}O_4$ . Diese Säure bildet sich bei der Behandlung der Korksubstanz mit Salpetersäure, aber ebenso auch bei der Oxydation der fetten Säuren, der Oelsäure, des Wachses mit demselben Oxydationsmittel, endlich beim Kochen von Palmitolsäure (s. S. 268) mit rother rauchender Salpetersäure. Bei letzterer Reaction scheint auch ihr Aldehyd:  $C_8H_{14}O_2$ , gebildet zu werden. Weisse, bei  $125^\circ$  bis  $129^\circ C$ . schmelzende Krystallkörner, in kochendem Wasser leicht, ebenso in Alkohol und Aether löslich, wenig löslich in kaltem. Soll bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt liefert sie Hexylhydrür:  $C_6H_{14}$ . Man kennt nur neutrale Salze dieser Säure. Korksäure.

**Azelainsäure; Azelsäure:**  $C_9H_{16}O_4$ . Diese auch als Lepargylsäure, Anchoinsäure bezeichnete Säure wurde ausser durch Oxydation der Fette u. s. w. mit Salpetersäure, auch bei der Oxydation des Ricinusöles und bei der Behandlung von Stearolsäure (vergl. S. 269) mit rother rauchender Salpetersäure erhalten. Glänzende, bei  $105^\circ C$ . schmelzende Krystallblätter, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Auch diese Säure sublimirt in höherer Temperatur unverändert. Ihre Salze sind noch wenig untersucht. Azelsäure.

**Sebacinsäure; Brenzölsäure:**  $C_{10}H_{18}O_4$ , bildet sich bei der trockenen Destillation der Oelsäure, des Oleins und aller oleinhaltigen Fette, beim Schmelzen von Ricinölsäure mit Kalihydrat und bei der Oxydation der Fette, des Wachses und des Walrathes mit Salpetersäure. Farblose, glänzende, bei  $127^\circ$  schmelzende Krystallblättchen, in ihren Lösungsverhältnissen den vorigen Säuren gleichend. Es sind nur neutrale Salze dieser Säure bekannt. Sebacinsäure.

Eine aus dem Jalappenharz durch Behandlung mit Salpetersäure dargestellte, gleich zusammengesetzte Säure: die Ipomsäure, scheint mit der Sebacinsäure nur isomer zu sein. Sie schmilzt schon bei  $104^\circ C$ .

**Brassylsäure:**  $C_{11}H_{20}O_4$ , entsteht durch Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf die aus Erucasäure erhaltene Behenolsäure (vgl. S. 271). Ist der Sebacinsäure sehr ähnlich. Schmilzt bei  $108^\circ C$ . Auch direct kann sie aus Erucasäure erhalten werden. Brassylsäure.

Die **Roccellsäure:**  $C_{17}H_{32}O_4$ , aus *Rocella tinctoria*, einer zur Bereitung des Lackmus dienenden Flechte, gehört der empirischen Formel nach ebenfalls in diese Reihe. Roccellsäure.

## A n h a n g.

Zu den Säuren der Oxalsäurereihe in naher Beziehung stehende Di- und Tricarbonensäuren.

An die Säuren der Oxalsäurereihe schliessen wir einige organische Säuren an, welche zwar nicht dieser Reihe selbst angehören und auch keinen bekannten mehratomigen Alkoholen entsprechen, welche aber zu den Säuren dieser Reihe in sehr naher Beziehung stehen. Dieselben, ausschliesslich im Pflanzenorganismus vorkommend, werden als Pflanzensäuren generell bezeichnet.

Pflanzen-  
säuren.  
Allgemeine  
Betrach-  
tungen.

Wir zählen hierher die Aepfelsäure, die Weinsäure und Traubensäure, die wasserstoffärmeren (ungesättigten) Säuren: Fumarsäure, Maleïnsäure, Citraconsäure, Itaconsäure und Mесаconsäure, endlich die Citronensäure und Aconitsäure.

Ihre empirischen Formeln sind:

Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$	Fumarsäure und Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	Citraconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure	$C_5H_6O_4$
		Citronensäure	$C_6H_8O_7$
		Aconitsäure	$C_6H_6O_6$

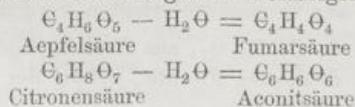
Von diesen Säuren stehen Aepfelsäure und Weinsäure in nächster Beziehung zur Bernsteinsäure, wie die Zusammenstellung der Formeln lehrt:

Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Aepfelsäure	$C_4H_6O_5$
Weinsäure	$C_4H_6O_6$

Fumarsäure und die isomere Maleïnsäure, ferner die isomeren Säuren Citraconsäure, Itaconsäure und Mесаconsäure sind ihren Formeln nach einander homolog; sie stehen aber auch in einfacher Beziehung zur Bernsteinsäure und Brenzweinsäure:

Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	Fumarsäure	$C_4H_4O_4$
Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$	Citraconsäure	$C_5H_6O_4$

Sie enthalten demnach einfach 2 Atome Wasserstoff weniger wie die ersteren, verhalten sich demnach zu ihnen, wie die Säuren der Oelsäurereihe zu den fetten Säuren; in der That nehmen sie durch einfache Addition 2 At. H oder 2 At. Brom auf und verwandeln sich im ersteren Falle in Aepfelsäure und Brenzweinsäure. Die einfache Beziehung endlich, in welcher die Fumarsäure zur Aepfelsäure und die Aconitsäure zur Citronensäure steht, erhellt aus folgenden Formelgleichungen:

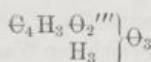


Die beiden letzten Säuren entstehen aus den ersteren durch Austritt von 1 Mol. Wasser.

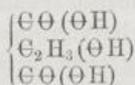
Von den hier abzuhandelnden Säuren ist Aepfelsäure eine dreiatom-

mige Dicarbonsäure, daher dreiatomig, aber zweibasisch, Weinsäure eine vieratomige Dicarbonsäure, daher vieratomig, aber ebenfalls nur zweibasisch, Fumarsäure (Maleinsäure), Citraconsäure (Itacon- und Mesaconsäure) sind zweiatomige Dicarbonsäuren, daher zweiatomig und zweibasisch, Citronensäure und Aconitsäure endlich sind Tricarbonsäuren, d. h. dreibasisch, während ihre Atomigkeit noch nicht genügend aufgeklärt scheint.

## Aepfelsäure.

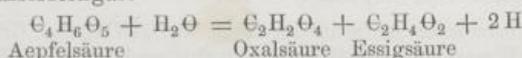


Typenformel.

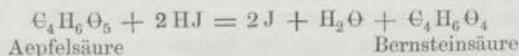


Structurformel.

Die Aepfelsäure krystallisirt nur schwierig in blumenkohlartig gruppirten Nadeln, die an der Luft alsbald wieder zerfließen. Daher erscheint sie gewöhnlich als eine syrupartige, halbdurchsichtige, sehr sauer schmeckende Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und aus der Luft begierig Wasser anzieht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 83° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur; die Aepfelsäure ist demnach nicht flüchtig. Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, Chromsäure oder chromsaures Kali in der Kälte in Malonsäure (vergl. S. 348), Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas:



Durch Reduction geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Diese Reduction kann bewirkt werden durch Jodwasserstoff:



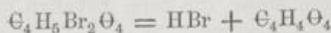
oder durch Fermente. Letztere verwandeln äpfelsauren Kalk in bernsteinsäuren, buttersäuren und essigsäuren Kalk unter Entwicklung von Kohlensäuregas.

Dieses Verhalten der Aepfelsäure (des äpfelsauren Kalks) benutzt man zu einer vortheilhaften Darstellungsweise der Bernsteinsäure.

Durch Behandlung mit Bromwasserstoff verwandelt sich die Aepfelsäure in Monobrombernsteinsäure:



Die Monobrombernsteinsäure aber verwandelt sich beim Erhitzen in Fumarsäure:



Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht diese Monobrombernsteinsäure in Bernsteinsäure über, bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in inactive Aepfelsäure.

Aepfelsäure.

Gährung  
der Aepfel-  
säure.

Beim Erhitzen der Aepfelsäure über 75° C. destillirt Wasser, Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid über, im Rückstand bleibt Fumarsäure.

Erhitzt man äpfelsauren Kalk mit Phosphorchlorid, so erhält man Fumarylchlorid.

Aepfelsaure Salze.

Die Aepfelsäure ist, wie aus obiger Structurformel hervorgeht, eine dreiatomige zweibasische Säure, d. h. sie enthält 3 Hydroxyle ( $\Theta H$ ): von welchen aber nur zwei Carboxylen angehören, während das dritte mit einem Kohlenwasserstoff verbunden ist. Wie bereits mehrfach erwähnt, wird aber bei allen organischen Säuren nur der der Carboxylgruppe  $\Theta \Theta (\Theta H)$  zugehörige Wasserstoff auf dem Wege der Salzbildung leicht durch Metalle vertreten, während sich der Wasserstoff des mit dem Kohlenwasserstoff verbundenen Hydroxyls wie der typische Wasserstoff eines Alkohols verhält. Von diesem Gesichtspunkte aus kann man

die typische Formel der Aepfelsäure  $C_4H_3\overset{h}{\Theta}_2''' \Theta_3$  und jene ihrer neutra-

len Salze  $C_4H_3\overset{h}{\Theta}_2''' \Theta_3$  schreiben, wobei h den negativen, d. h. durch Me-

talle nicht leicht ersetzbaren typischen Wasserstoff bedeutet. Die Aepfelsäure bildet demnach mit 2 und 1 Mol. Metall zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Beim Erhitzen über 200° C. verlieren die äpfelsauren Salze Wasser und gehen in fumarsaure Salze über.

Wir erwähnen hier folgende:

Saures äpfelsaures Ammoniak.

**Saures äpfelsaures Ammoniumoxyd:**  $C_4H_5(NH_4)\Theta_5$ . Grosse, schöne, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche monoklinometrische Prismen. Ihre Lösung dreht die Polarisationssebene nach links.

Saurer äpfelsaurer Kalk.

**Saurer äpfelsaurer Kalk:**  $2(C_4H_5\Theta_2)Ca''\Theta_6$ . Rhombische, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen, unlöslich in Alkohol. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des neutralen Kalksalzes in Salpetersäure. Die aus Wasser sich ausscheidenden Krystalle zeigen niemals hemiëdrische Flächen, wohl aber die aus der Salpetersäure beim Erkalten sich ausscheidenden.

Neutraler äpfelsaurer Kalk.

**Neutraler äpfelsaurer Kalk:**  $C_4H_4Ca''\Theta_5$ . Krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in glänzenden grossen Schuppen, mit 1 Mol. Krystallwasser in weissen, körnigwarzigen Massen. Mit Bierhefe und Wasser versetzt, geht dieses Salz bei mittlerer Temperatur in bernsteinsäuren, essigsäuren und buttersäuren Kalk über. Es ist in Wasser löslich.

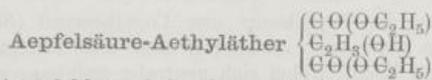
Aepfelsaures Blei.

**Aepfelsaures Blei:**  $C_4H_4Pb\Theta_5$ . Durch Fällung eines äpfelsauren Salzes mit Bleioxydsalzen erhalten, ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Unter Wasser schmilzt er zu einer pflasterartigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Aepfelsaures Eisenoxyd.

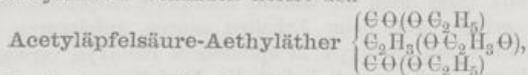
**Aepfelsaures Eisenoxyd.** Dieses Salz ist im *Extractum Ferri pomatum* der Pharmacopöen enthalten, welches durch Auflösen von reiner Eisenfeile in unreifem Aepfelsafts, Abdampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und abermaliges Verdunsten bis zur Extractconsistenz dargestellt wird.

Auch Methyl- und Aethyläther und Aethersäuren der Aepfelsäure sind dargestellt:



Aether und Aethersäuren der Aepfelsäure.

mit Acetylchlorür behandelt liefert den



eine Verbindung, welche dafür spricht, dass die Aepfelsäure ausser den zwei durch Metalle vertretbaren H-Atomen noch ein drittes durch organische Radicale vertretbares enthält, somit eine dreiatomige zweibasische Säure ist.

Acetyläpfelsäure-Aethyläther.

**Vorkommen.** Die Aepfelsäure gehört zu den verbreitetsten Säuren des Pflanzenreiches. Von anderen Pflanzensäuren begleitet, findet sie sich in vielen fleischigen Früchten, den Äpfeln, den Vogelbeeren, dem Saft der Schlehen, des Sauerdorns, des Hollunders; sie ist im Hauslauch, in den Zwetschen, Kirschen, Johannis-, Stachel- und Himbeeren und noch in vielen anderen Pflanzen und Pflanzenfrüchten in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Meist ist sie darin als saures Kalium- oder Kalksalz enthalten; je mehr die Frucht ihrer Reife entgegengeht, desto mehr scheint die Säure durch Basen gesättigt zu werden.

Vorkommen.

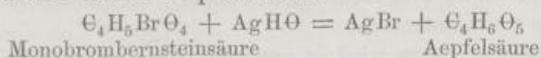
**Bildung und Darstellung.** Die Aepfelsäure kann künstlich dargestellt werden und zwar aus dem Asparagin (s. unten) und der Asparaginsäure (vergl. weiter unten) durch Behandlung mit salpetriger Säure. Die durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniaks erhaltene optisch-inactive Asparaginsäure liefert in gleicher Weise behandelt, ebenfalls Aepfelsäure, allein die so künstlich dargestellte Aepfelsäure weicht in ihren Eigenschaften in mehreren Punkten ab und ist optisch unwirksam. Auch Krystallform und Schmelzpunkt sind verschieden, so wie auch einige Salze der beiden Säuren, namentlich das Ammoniak- und Kalksalz, ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Die mit solcher Säure bereiteten Salze sind ebenfalls optisch unwirksam.

Bildung und Darstellung.

Die Aepfelsäure ist aus Asparagin künstlich darstellbar.

Die aus optisch inactiver Asparaginsäure künstlich dargestellte Säure und ihre Salze sind optisch unwirksam und zeigen auch sonst noch Verschiedenheiten.

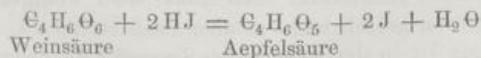
Auch aus Monobrombernsteinsäure erhält man durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser Aepfelsäure:



Die so erhaltene Aepfelsäure ist aber ebenfalls optisch inactiv und auch in ihren Eigenschaften etwas von der gewöhnlichen Säure abweichend.

Wird auch aus Bernsteinsäure und Weinsäure erhalten.

Durch Behandlung endlich von Weinsäure mit Jodwasserstoff kann ebenfalls Aepfelsäure erhalten werden:



Gewöhnlich wird dabei viel Bernsteinsäure gebildet.

354 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

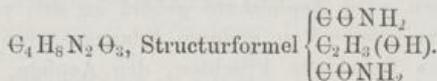
Die Salze der optisch-unwirksamen Aepfelsäure zeigen niemals hemiädrisch ausgebildete Flächen.

Einfachste Darstellung der Aepfelsäure.

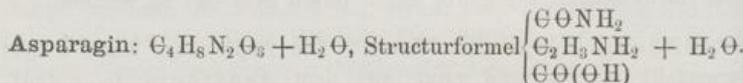
Am einfachsten erhält man die Aepfelsäure aus Vogelbeersaft (*Sorbus aucuparia*), jedoch nur aus dem Saft noch unreifer Beeren: man sättigt denselben nahezu mit Kalkmilch und kocht, wobei sich neutraler äpfelsaurer Kalk abscheidet. Das Kalksalz trägt man in warme verdünnte Salpetersäure ein, bis es gelöst ist und erhält dann beim Erkalten sauren äpfelsauren Kalk, welchen man durch Fällen mit Bleioxyd in äpfelsaures Bleioxyd verwandelt. Dieses, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert die Aepfelsäure.

Ammoniakderivate der Aepfelsäure.

Malamid. Amid der Aepfelsäure:



Malamid. Wohlausgebildete Krystalle, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Besitzt nicht die Fähigkeit, mit Metallen salzartige Verbindungen zu bilden und zerfällt beim Kochen mit Alkalien sehr rasch in äpfelsaures Salz und Ammoniak. Wird erhalten durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Aepfelsäureäthyläther.

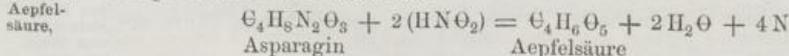


Das Asparagin ist isomer mit Malamid; aber abgesehen davon, dass es 1 Mol. Krystallwasser enthält, unterscheidet es sich von dem Malamid in mehreren Punkten. Während dem Malamid die Fähigkeit abgeht, sich mit Metallen zu vereinigen, besitzt das Asparagin diese Fähigkeit. Obige Strukturformeln erläutern diese Differenz, indem sie ausdrücken, dass in dem Asparagin von den zwei Hydroxylen der beiden Carboxylgruppen der Aepfelsäure noch eines verblieben ist.

Asparagin Glänzende, farblose, vierseitige Säulen des rhombischen Systems, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Es kann sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen vereinigen.

Mit Alkalien oder mit Säuren behandelt, zerfällt es nicht wie das Malamid in Aepfelsäure und Ammoniak, sondern verwandelt sich in Asparaginsäure und Ammoniak.

Durch salpetrige Säure wird es unter Entwicklung von Stickstoff in Aepfelsäure verwandelt:



Fermente führen das Asparagin in Bernsteinsäure über. Es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links, aber weniger stark ab wie Malamid. In Säuren gelöst, lenkt es aber nach rechts ab.

Das Asparagin ist in den Keimen der Spargel (*Asparagus officinalis*), in der Althäawurzel, in den Kartoffeln und in grosser Menge namentlich

geht durch salpetrige Säure in Aepfelsäure,

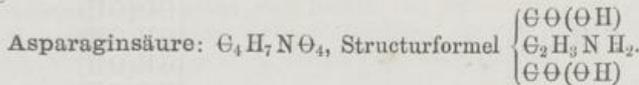
durch Fermente in Bernsteinsäure über.

Vorkommen und Darstellung.

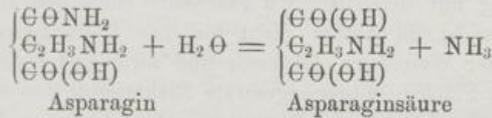
in den Blättern und Stengeln der Wicken, sowie in der Wurzel der *Skorzonera hispanica* fertig gebildet enthalten.

Aus Letzterer wird es am leichtesten dargestellt, indem man den ausgepressten und durch Kochen von Albumin befreiten Saft zur Krystallisation eindampft, oder noch einfacher den ausgepressten Saft der Dialyse unterwirft und das Dialysat zur Krystallisation eindampft.

In den Wicken nimmt das Asparagin mit der Entwicklung der Pflanze stetig ab.



Diese zweibasische Säure entsteht bei der Behandlung des Asparagins mit Alkalien oder Säuren in der Kochhitze, wobei die eine Amidgruppe  $NH_2$  als Ammoniak aus- und dafür  $\Theta H$  eintritt:



Seidenglänzende, dünne, in kaltem Wasser und Weingeist schwer lösliche, in siedendem Wasser leicht lösliche rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. In Alkalien gelöst, dreht sie die Polarisations ebene nach links, in Säuren gelöst, nach rechts.

Asparaginsäure.

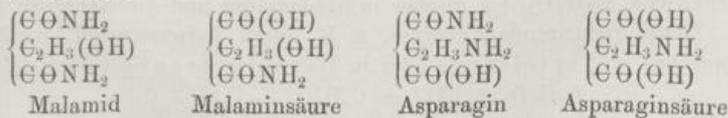
Die Asparaginsäure ist zweibasisch, weil darin die beiden Hydroxyle der Carboxylgruppen unversehrt enthalten sind, sie verbindet sich daher mit Basen zu den asparaginsäuren Salzen, die 1 oder 2 Atome Metall enthalten und krystallisierbar sind. Durch salpetrige Säure wird sie, so wie das Asparagin selbst in Aepfelsäure verwandelt.

Man erhält die Asparaginsäure auch durch Erhitzen des äpfelsäuren Ammoniaks, allein diese Säure zeigt sich bei sonst gleichem Verhalten und gleicher Zusammensetzung optisch unwirksam. Durch salpetrige Säure wird sie in optisch unwirksame Aepfelsäure übergeführt.

Die durch Erhitzen des äpfelsäuren Ammoniaks dargestellte Asparaginsäure ist optisch unwirksam, und geht mit salpetriger Säure optisch unwirksame Aepfelsäure, Malaminsäure.

Die Asparaginsäure unterscheidet sich von den meisten anderen Aminsäuren dadurch, dass sie nicht so leicht in Ammoniak und die stickstofffreie Säure, deren Radical sie enthält, zerfällt.

So wie dem Asparagin die Asparaginsäure, so muss dem isomeren Malamid die isomere Malaminsäure entsprechen. Das Verhältniss dieser Verbindungen ergibt sich ohne weiteres aus nachstehenden Strukturformeln:

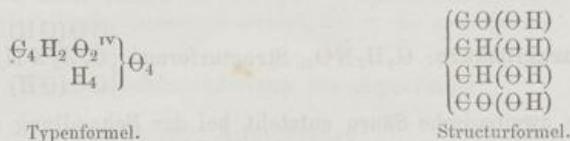


Die Malaminsäure ist demnach zweiatomig einbasisch, die Asparaginsäure zweiatomig zweibasisch.

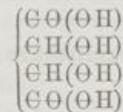
Von der Malaminsäure kennt man übrigens nur den Aethyläther, den man beim Einleiten von Ammoniak in die weingeistige Lösung des Aepfelsäureäthyläthers in blättrigen Krystallen erhält.

### Weinsäure.

Syn. Weinsteinsäure. Rechtsweinsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Weinsäure.

Grosse farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems, häufig mit hemiëdrischen Flächen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Beim Erwärmen werden die Krystalle der Weinsäure elektrisch und zwar findet sich an den entgegengesetzten Flächen entgegengesetzte Electricität.

Ihre wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Schimmelbildung.

Die wässrige Lösung der Weinsäure schmeckt angenehm sauer und zersetzt sich an der Luft allmählig unter Schimmelbildung. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt sie nach rechts ab  $[\alpha] = +9^\circ 6'$ .

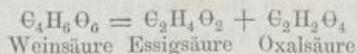
Zwischen  $170^\circ$  und  $180^\circ$  C. schmilzt die Weinsäure und erleidet bei weiterem Erhitzen eine Reihe von Veränderungen. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Veränderungen der Weinsäure in der Hitze: Metaweinsäure, Iso-weinsäure, Weinsäureanhydrid, Brenzweinsäure, Brenztraubensäure und Pyrotartarsäure.

Weitere Zersetzungen.

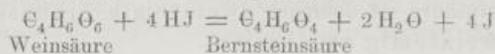
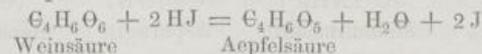
Beim Erhitzen verwandelt sich die Weinsäure erst in die isomere Metaweinsäure, welche eine gummiähnliche, zerfliessliche Masse darstellt, bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich unter Austritt von Wasser eine Säure von der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$  (Weinsäureanhydrid, Tartrelsäure). Bei noch höherer Hitze zersetzt sich auch diese und es entstehen Brenzweinsäure, Brenztraubensäure und eine, Pyrotartarsäure genannte Säure von der Formel:  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ . Mit Ausnahme dieser Endproducte werden alle vorhergehenden Säuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder in Weinsäure zurückverwandelt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Weinsäure gerade auf in Essigsäure und Oxalsäure:



Durch Oxydationsmittel geht sie bei langsamer Einwirkung in Tarttronsäure,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$ , bei rascher in Kohlensäure und Ameisensäure über.

Durch reducirende Agentien, z. B. durch Jodwasserstoff, wird die Weinsäure in Aepfelsäure oder in Bernsteinsäure verwandelt:



Bei der Elektrolyse liefert die Weinsäure Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoffgas und Essigsäure.

Bromwasserstoff führt sie in Monobrombernsteinsäure über.

Die Beziehungen der Weinsäure zur Bernsteinsäure, ihr Zerfallen in Essigsäure und Oxalsäure geradeauf, so wie ihre ausgesprochen vieratomige und zweibasische Natur lassen über ihre Structur keinen Zweifel; dieselbe ist die in obiger Structurformel dargestellte. Sie enthält vier Hydroxyle  $\Theta\text{H}$ , von welchen aber nur zwei Carboxylgruppen angehören. In der That ist sie zweibasisch und liefert zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 At. Metall; der Wasserstoff der beiden anderen Hydroxyle kann aber durch Säureradicale (Acetyl, Nitroyl etc.) vertreten werden (vgl. weiter unten).

Vorkommen. Die Weinsäure gehört zu den im Pflanzenreiche verbreiteteren organischen Säuren und zwar findet sie sich, theils im freien Zustande, theils in der Form saurer weinsaurer Salze, namentlich des Kali- und Kalksalzes im Traubensaft, reichlicher im unreifen als im reifen, in den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden, den Ananas, Gurken, manchen Knollen und Wurzeln u. a. m.

Vorkommen  
in der  
Natur.

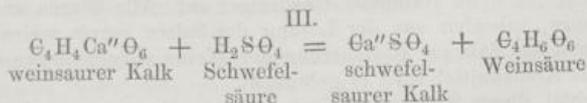
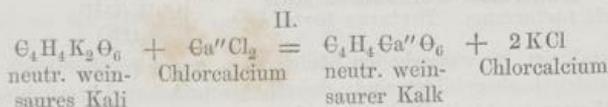
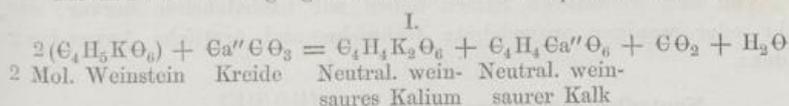
Sie wird immer aus dem Wein, in dem sie natürlich auch enthalten ist, dargestellt, wenn es sich um eine vortheilhafte Gewinnung derselben handelt und zwar aus dem Weinstein, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Darstellung. Der Weinstein, saures weinsaures Kali, wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei sich unlöslicher weinsaurer Kalk und lösliches neutrales weinsaures Kali bilden. Die Lösungen des letzteren versetzt man mit Chlorcalcium, wobei sich ebenfalls weinsaurer Kalk abscheidet. Die vereinigten Niederschläge von weinsaurem Kalk werden durch Digestion mit der zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der sich abscheidende Gyps wird abfiltrirt und das, freie Weinsäure enthaltende Filtrat, durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Darstellung.

Die Theorie des Vorganges erläutern nachstehende Formelgleichungen:

Theorie der  
Darstellung.



Weinsäure bildet sich auch bei der Behandlung von Milchzucker, Gummi und Sorbin mit Salpetersäure.

Die Weinsäure wird in der Technik und in der Pharmacie mehrfach angewendet. Sie dient in letzterer Beziehung namentlich zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauseimonde, der Sationen und der Brausepulver.

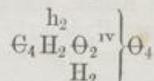
Anwendung  
der Wein-  
säure.

Weinsaure  
Salze.

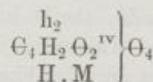
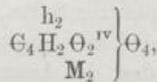
Weinsaure Salze. Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren und bildet mit Basen die weinsauren Salze.

Die weinsauren Salze sind vom theoretischen, wie vom praktischen Gesichtspunkte aus mehrfach interessant.

Die Salze, welche die Weinsäure bildet, sind neutrale, saure und Doppelsalze. Die Weinsäure ist, wie oben näher entwickelt, vieratomig aber zweibasisch. Von diesem Gesichtspunkte kann ihre Formel typisch in nachstehender Weise geschrieben werden:



Die allgemeine Formel der neutralen und sauren Salze ist dann



Die Doppelsalze der Weinsäure sind neutrale Salze derselben, in welchen die beiden durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome durch zwei verschiedene einwerthige Metalle, oder metallähnliche einwerthige Atomgruppen ersetzt sind.

Die weinsauren Salze sind zum grossen Theil krystallisirbar. Leicht löslich in Wasser sind nur die neutralen Salze der Alkalien; in Natron- oder Kalilauge lösen sich meistens auch die in Wasser unlöslichen auf. Ihre verdünnten wässerigen Lösungen sind zum Schimmeln geneigt. Wie die freie Weinsäure, so lenken auch die wässerigen Lösungen der weinsauren Salze die Polarisationsenebene des Lichtes nach rechts ab. Bei der trocknen Destillation geben sie ähnliche Producte wie die freie Weinsäure.

Von den weinsauren Salzen heben wir nachstehende hervor, die mehr oder weniger ausgedehnte technische und ärztliche Anwendung finden:

Neutrales weinsaures Kali  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}\Theta(\Theta\text{K}) \\ \text{C}_2\text{H}_2(\Theta\text{H})_2 \\ \text{C}\Theta(\Theta\text{K}) \end{array} \right.$   
*Kali tartaricum. Tartarus tartarisatus*

Neutrales  
weinsaures  
Kali.

Krystallisirt in wasserhellen Säulen des monoklinorhombischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet sind; dieselben schmecken bitterlich-salzig, lösen sich in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger auf. Alle Säuren und namentlich Weinsäure, scheiden aus der Lösung des Salzes saures weinsaures Kali ab, daher man das Salz zur Entsäuerung der Weine vorgeschlagen hat.

Auch als Arzneimittel wird es gebraucht.

Man erhält dieses Salz durch Neutralisation des sauren weinsteinsäuren Kalis mit kohlenurem Kali.

Saures weinsaures Kali. Weinstein  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}\Theta(\Theta\text{K}) \\ \text{C}_2\text{H}_2(\Theta\text{H})_2 \\ \text{C}\Theta(\Theta\text{H}) \end{array} \right.$   
*Kali bitartaricum. Tartarus depuratus*  
*Cremor Tartari*

Harte, weisse, halbdurchsichtige, angenehm säuerlich schmeckende, mono-

klinometrische Krystalle; nur schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, dass, wenn man zur Auflösung eines Kalisalzes, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, Weinsäure setzt, sich sogleich, oder nach einiger Zeit, rascher beim Schütteln, ein weisser krystallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kali bildet, dessen Entstehung für Kalisalze charakteristisch ist und in der analytischen Chemie zur Erkennung der Kalisalze dient. Beim Erhitzen verbrennt der Weinstein mit dem Geruche nach verbranntem Zucker und Hinterlassung einer Kohle, aus der Wasser reines kohlen-saures Kali auszieht. Hierauf beruht eine Darstellung reinen kohlen-sauren Kalis (*Kali carbonicum e Tartaro*). Der schwarze Fluss, ein Reductionsmittel der Metallurgen, ist verkohlter Weinstein: ein Gemenge von Kohle und kohlen-saurem Kali. Der weisse Fluss, ebenfalls ein Reductionsmittel, wird durch Verbrennung des Weinstein unter Zusatz von Salpeter erhalten und ist im Wesentlichen kohlen-saures Kali. Der Weinstein findet auch als Arzneimittel Anwendung.

Saures weinsaures Kali.

Schwarzer und weisser Fluss.

Vorkommen und Darstellung. Das saure weinsaure Kali ist ein Bestandtheil vieler säuerlichen Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem es in den Wein übergeht und hier sich in dem Maasse, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinfässer absetzt. Dies ist der rohe Weinstein, der als solcher in den Handel gebracht und in den Gewerben vielfach verwendet wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird daraus der reine Weinstein gewonnen.

Vorkommen und Darstellung des Weinstein.

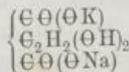
Neutraler weinsaure Kalk:  $C_4H_4Ca''O_6 + 4H_2O$ . Weinsäure giebt mit Chlorcalcium und Kalkwasser einen krystallinischen Niederschlag von neutralem weinsaurem Kalk, der in Wasser kaum, in Säuren aber leicht löslich ist. Auch in Salmiak ist er löslich, nach einigem Stehen der Lösung scheidet er sich wieder zum Theil aus. In kalter Kalilauge ist der weinsaure Kalk ebenfalls leicht löslich, kocht man aber die Lösung, so scheidet sich der weinsaure Kalk als eine gallertige Masse aus. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure, es dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

Neutraler weinsaure Kalk.

### Weinsaure Doppelsalze.

Weinsaure Doppelsalze.

Weinsaures Kali-Natron  
*Tartarus natronatus*  
Seignettesalz

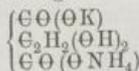


Grosse, schöne, wasserhelle, wohlausgebildete, rhombische, hemiëdrisch ausgebildete Säulen von bitterlich-salzigem Geschmack, sehr leicht in Wasser löslich.

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz).

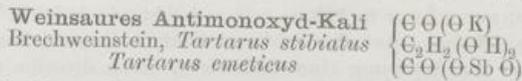
Wird durch Neutralisation des Weinstein mit kohlen-saurem Natron erhalten und findet in der Medicin Anwendung.

Weinsaures Kali-Ammoniak  
*Tartarus ammoniatus*



Grosse monoklinometrische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren.

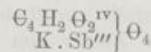
Weinsaures Kali-Ammoniak.



Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein).

Farblose, glänzende, zuweilen (fabrikmässig dargestellt) sehr grosse rhombische Octaëder, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren, undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 15 Thln. kalten und in 2 Thln. kochenden Wassers. Die Lösung besitzt einen metallisch-ekelhaften Geschmack und wirkt brechennerregend. Baryt-, Strontian-, Kalk-, Blei- und Silbersalze fallen Doppelsalze, in welchen das Kalium durch Baryum, Strontium u. s. w. ersetzt ist.

Bei 200° C. verliert der Brechweinstein 1 Mol. Wasser. Das Salz hat dann die Formel:



Bei dem Auflösen in Wasser erhält man aber wieder unveränderten Brechweinstein.

In grösseren Gaben ist der Brechweinstein ein heftiges Gift; in kleineren stellt er ein sehr häufig angewandtes Arzneimittel (je nach der Dosis *Emeticum* oder *Diaphoreticum*) dar.

Der Brechweinstein wird durch Kochen des gereinigten Weinstein mit Antimonoxyd dargestellt.

Im Brechweinstein muss, als 1 Atom Wasserstoff vertretend, das einwerthige hypothetische Radical  $\text{Sb} \Theta'$  (Antimonyl) angenommen werden, während im bei 200° C. getrockneten, wie die obenstehende Formel lehrt, das dreiwertige Antimon in der That als dreiwertiges Element fungirt und 3 Atome H substituirt.

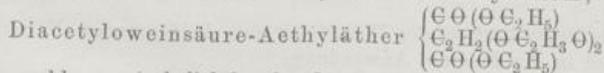
Verbindungen des Weinstein mit Antimonsäure, Arsensäure, arseniger Säure und Borsäure.

Wenn man Eisenoxydhydrat, Borsäure, Antimonsäure, Arsensäure, Arsenige Säure auf Weinstein einwirken lässt, so erhält man unter geeigneten Bedingungen krystallisirbare Verbindungen, deren Constitution aber noch nicht genau erkannt ist. Der Boraxweinstein, erhalten durch Abdampfen von Borsäure mit Weinstein und der *Tartarus ferratus*, dargestellt durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit Weinstein, pharmaceutische Präparate, enthalten als wesentlichen Bestandtheil derartige Verbindungen.

Von sonstigen Derivaten der Weinsäure sind auch mehrere Aether und Aethersäuren dargestellt, so der Weinsäure-Methyl- und Aethyläther, die Methyl-, Aethyl- und Amylweinsäure; doch sind alle diese Substanzen nur sehr unvollkommen studirt und von keinem besonderen theoretischen oder praktischen Interesse.

Behandelt man Weinsäure-Aethyläther mit Acetylchlorür, so erhält man

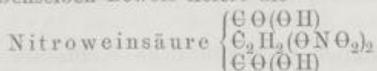
Diacetyloweinsäure-Aethyläther.



in wasserklaren, stark lichtbrechenden Krystallen.

Die Bildung dieser Verbindung ist von theoretischem Interesse, weil sie beweist, dass die Weinsäure ausser 2 positiven H-Atomen noch 2 negative enthält, d. h. solche, welche durch Säureradicale leicht vertreten werden können, dass sie hiermit eine vieratomige aber zweibasische Säure ist.

Denselben Beweis liefert die



die durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure dargestellt wird, lange Nadeln darstellt, aber sehr unbeständig ist und schon in wässriger Lösung, sich selbst überlassen, unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in eine neue Säure, die Tartronsäure,  $\text{C}_3 \text{H}_4 \text{O}_6$ , übergeht, die grosse Krystalle bildet und dreiatomig-zweibasisch erscheint. Beim Erhitzen auf  $180^\circ \text{C}$ . verwandelt sie sich in Glycolsäureanhydrid oder Glycolid.

Nitroweinsäure.

Tartronsäure.

Von weiteren Derivaten der Weinsäure sind Tartramid und Tartraminsäure dargestellt. Endlich dürfte dazu die S. 347 beschriebene Desoxal-

säure zählen, für deren Formel  $\left. \begin{matrix} \text{C O}'' \\ \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_2 \text{IV} \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$ , ihr Zerfallen in Traubensäure und Kohlensäure geltend gemacht werden kann.

### Traubensäure.

Syn. Paraweinsäure, Vogesensäure.

Diese mit der Weinsäure isomere und auch sonst zu ihr in sehr naher Beziehung stehende Säure wurde einigemal bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure aus gewissen Sorten rohen, namentlich italienischen Weinsteins gewonnen, ist aber in geringer Menge in den meisten rohen Weinsteinsorten enthalten.

Traubensäure.

Die Traubensäure bildet rhombische Krystalle des triklinometrischen Systems und hält dann 1 Mol. Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf  $100^\circ \text{C}$ . verliert. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich vorzugsweise durch eine geringere Löslichkeit in kaltem Wasser, dadurch, dass ihre wässrige Lösung optisch unwirksam ist, sonach kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl besitzt und dass sie durch Kalksalze gefällt wird, während freie Weinsäure Kalksalze nicht fällt. Der traubensaure Kalk ist in Salmiak unlöslich. In höherer Temperatur verhält sich die Traubensäure ähnlich der Weinsäure und auch ihre Salze zeigen mit den weinsauren Salzen die vollkommenste Uebereinstimmung. Sie lassen sich von den weinsauren Salzen nur dadurch unterscheiden, dass ihre Lösungen optisch unwirksam sind und ihre Krystalle nie hemiëdrisch ausgebildete Flächen zeigen.

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie in Wasser schwieriger löslich, optisch unwirksam ist und dass sie Kalksalze fällt.

Ebenso sind auch die aus Traubensäure dargestellten Amide optisch unwirksam und zeigen von den Amidn der Weinsäure abweichende Krystallform.

Das Studium der optischen Eigenschaften organischer Körper und der krystallonomischen Verhältnisse hat bei der Traubensäure zu sehr merkwürdigen Entdeckungen geführt, die nicht nur auf die Natur der Traubensäure selbst helles Licht werfen, sondern denen ein allgemeines Gesetz des polaren Zustandes, oder besser der polaren Ausgleichung der Materie zu Grunde zu liegen scheint, welches zwar noch verschleiert

ist, aber vielleicht auch in den allotropischen Zuständen der Elemente seinen Ausdruck findet.

Zerlegung der Traubensäure in Weinsäure und Antiweinsäure.

Die Traubensäure lässt sich nämlich in gewöhnliche Weinsäure und in eine Säure zerlegen, welche nicht nur allein dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Weinsäure und Traubensäure, sondern sich von der Weinsäure auch durch die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Salze, durch ihre Löslichkeit, ihr specifisches Gewicht, ihr Verhalten in der Hitze und gegen andere Reagentien nicht im geringsten unterscheidet. Die Weinsäure und diese andere Säure, ihre Zwillingsschwester, die wir

Antiweinsäure,

Syn. Linksweinsäure,

nennen, zeigen nachstehende Differenzen:

Merkwürdige Gegensätze der Weinsäure und Antiweinsäure.

Beide Säuren und ihre Salze krystallisiren in denselben Krystallformen mit hemiëdrisch ausgebildeten Endflächen, aber in der Art, dass bei der Weinsäure gerade diejenigen Flächen fehlen, welche bei der Antiweinsäure ausgebildet sind und umgekehrt, so dass die einen Krystalle genau das Spiegelbild der anderen sind. Am Besten versinnlicht man dieses Verhältniss durch den Vergleich der Krystalle des weinsäuren und antiweinsäuren Ammoniaknatrons, deren Abbildung Fig. 6 und 7 wir Strecker's Lehrbuch entlehnen.

Fig. 6.

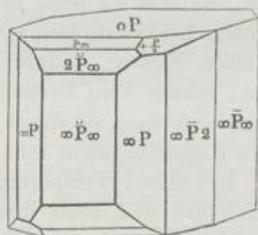


Fig. 7.

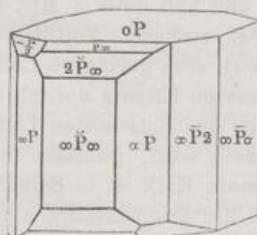


Fig. 6 stellt einen Krystall von weinsäurem Ammoniaknatron, Fig. 7 einen solchen von antiweinsäurem Ammoniaknatron dar. Man bemerkt leicht, dass in Fig. 6 die hemiëdrische, besonders charakteristische Fläche  $+\frac{P}{2}$  sich rechts vom Beobachter befindet, während, natürlich wenn beide Krystalle genau gleich gestellt sind, in Fig. 7 die gleiche hemiëdrische Fläche  $-\frac{P}{2}$  links vom Beobachter liegt.

Die wässrige Lösung der aus den Krystallen der Fig. 6 abgeschiedenen Weinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes, wie oben erwähnt wurde, nach rechts  $[a] = +9^{\circ}6'$ , die Lösung der aus den Kry-

stalle  
und z  
nach  
B  
sich ab  
drische  
ten Sei  
B  
in wäs  
bensäu  
M  
Traube  
Eigen  
sind.  
negat  
Verein  
D  
nächst  
kannt.  
die Sa  
von Kr  
sind, v  
Antiwe  
ebene  
A  
dieser  
circum  
D  
aus de  
einem  
in Anti  
winnen  
liche V  
Erhitze  
D  
dem da  
säure u  
Is  
isomere  
Traube  
kannt,  
entschi  
eine op  
brombe  
scheinli

stallen der Fig. 7 abgeschiedenen Antiweinsäure dreht sie nach links und zwar genau ebenso stark nach links, wie die Weinsäure nach rechts  $[\alpha] = -9^{\circ}6'$ .

Beide Säuren zeigen Pyroelektricität, die positive Elektricität zeigt sich aber immer an der Seite der Krystalle, an welcher sich die hemiëdrischen Flächen befinden, also bei beiden Säuren an den entgegengesetzten Seiten.

Bringen wir endlich Weinsäure und Antiweinsäure, oder ihre Salze in wässriger Lösung zusammen, so vereinigen sie sich wieder zu Traubensäure oder traubensauren Salzen.

Man kann demnach dieses Verhältniss so auffassen, dass man die Traubensäure als eine Verbindung bezeichnet, in der die polaren Eigenschaften der Weinsäure und Antiweinsäure ausgeglichen sind. Man kann sagen, die Weinsäure sei positive, die Antiweinsäure negative und die Traubensäure inactive Weinsäure, entstanden aus der Vereinigung der beiden entgegengesetzt activen Modalitäten.

Diese merkwürdigen Beziehungen der Traubensäure hat man zunächst bei der Untersuchung des traubensauren Ammoniak-Natrons erkannt. Dieses Salz zerfällt nämlich beim Abdampfen seiner Lösung in die Salze der Weinsäure und Antiweinsäure, demnach in zwei Arten von Krystallen, von denen die einen genau das Spiegelbild der anderen sind, von denen die einen gewöhnliche Weinsäure, die anderen dagegen Antiweinsäure enthalten, von denen endlich die einen die Polarisations-ebene nach rechts, die anderen nach links ablenken.

Auch bei den Amidn der Weinsäure und Antiweinsäure zeigt sich dieser Gegensatz; beide zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie und wirken circumpolarisirend, aber entgegengesetzt.

Die Traubensäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus dem weinsauren Cinchonin. Wird dieses Salz nämlich bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so verwandelt sich ein Theil der Weinsäure in Antiweinsäure, so dass man aus dem erhitzten Salz Traubensäure gewinnen kann. Auch beim Erwärmen des Weinsäureäthers geht eine ähnliche Veränderung vor sich, so wie man auch aus der Desoxalsäure durch Erhitzen Traubensäure erhält.

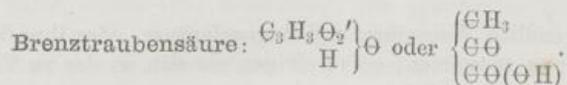
Durch Fermente geht die Traubensäure in Antiweinsäure über, indem dabei die Rechtsweinsäure zersetzt wird, während die Linksweinsäure unverändert bleibt.

Isomere der Säuren:  $C_4H_6O_6$ . Ausser den nun abgehandelten isomeren Säuren: der Rechtsweinsäure, Links- (Anti-) weinsäure und Traubensäure, sind noch mehrere optisch-inactiye Weinsäuren bekannt, die man auf verschiedene Weise erhält und von denen es nicht entschieden ist, ob sie unter sich identisch sind. Es gehören hierher eine optisch-inactiye Weinsäure, die man bei der Behandlung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser erhält, eine damit wahrscheinlich identische, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf

Die Traubensäure kann künstlich dargestellt werden.

Isomere der Säuren:  $C_4H_6O_6$ .

Glyoxal dargestellte, eine durch mehrstündiges Erhitzen von traubensaurem, oder rechtsweinsaurem Cinchonin dargestellte, eine aus Sorbit und Salpetersäure erhaltene, endlich zwei als Citra- und Itaweinsäure bezeichnete Säuren, welche durch Substitution von Cl durch  $\Theta\text{H}$  in zwei, durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat zu Citracon- und Itaconsäure erhaltenen Säuren entstehen sollen.



Brenztraubensäure.

Bei der trockenen Destillation der Traubensäure, oder auch der Weinsäure bildet sich unter anderen Producten Brenztraubensäure, eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich aber bei weiterem Erhitzen theilweise weiter zersetzt. Sie zerfällt nämlich dabei in Brenzweinsäure und Kohlensäure. Die Säure ist einbasisch und bildet Salze, die ohne Anwendung von Wärme dargestellt, krystallisirt erhalten werden, beim Abdampfen in der Wärme dagegen als amorphe gummiartige Massen zurückbleiben.

Wie obige Structurformel andeutet, ist die Brenztraubensäure der Glyoxalsäure wahrscheinlich homolog.

Durch Reduction mittelst Jodwasserstoffs geht sie in Milchsäure über. Jodwasserstoff erzeugt ebenfalls Milchsäure, dann Propionsäure.

#### Citronensäure.



Typenformel.

Structurformel.

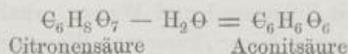
Wie aus der gegebenen Structurformel hervorgeht, ist die Citronensäure eine Tricarbonsäure, d. h. sie enthält die Carboxylgruppe drei Mal, ausserdem aber noch ein, an einen Kohlenwasserstoff:  $\text{C}_3\text{H}_4$ , gebundenes Hydroxyl. Die Structur aber eben dieses Kohlenwasserstoffes,  $\text{C}_3\text{H}_4$ , ist nicht ermittelt.

Citronensäure.

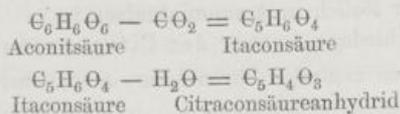
Grosse, rhombische Krystalle, die an der Luft unter Verlust von 1 Mol. Krystallwasser verwittern und beim Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$ . ihr Krystallwasser verlieren. Die Citronensäure schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich in Wasser, Alkohol, nicht in Aether und treibt die Kohlensäure aus den kohlensuren Salzen aus. Die wässrige Lösung der Citronensäure schimmelt leicht und enthält dann Essigsäure.

Umsetzung der Citronensäure in Aconitsäure

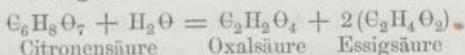
Beim Erhitzen erleidet sie eine Reihe von Veränderungen, in Folge deren mehrere Säuren entstehen. Beim Erwärmen bis auf  $175^\circ\text{C}$ . entwickelt sich Aceton und Kohlenoxyd, der Rückstand besteht aus Aconitsäure:



Bei stärkerem Erhitzen bilden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton und es gehen tiefer greifende Zersetzungen vor sich, in Folge deren Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid entstehen:



Mit Kalkhydrat geschmolzen, wird die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure zerlegt:



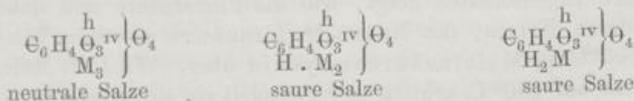
Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie ebenfalls in Oxalsäure und Essigsäure. Concentrirte Schwefelsäure liefert unter Entwicklung von schwefliger Säure ebenfalls Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aceton und eine nicht näher studirte Sulfonsäure.

Vorkommen. Die Citronensäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Frei findet sie sich in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, wie den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren; an Basen gebunden in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Runkelrüben, der Krappwurzel und anderen Wurzeln. Gewöhnlich wird sie im Pflanzenreiche von Aepfelsäure und Weinsäure begleitet.

Darstellung. Wegen ihrer mannigfachen Anwendung wird die Citronensäure im Grossen dargestellt und zwar aus den Citronen. Man neutralisirt den ausgepressten Saft derselben mit kohlensaurem Kalk und zerlegt den sich dabei ausscheidenden kohlensauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure. Man filtrirt den gebildeten Gyps ab und dampft die Lösung zur Krystallisation ab, wobei die Citronensäure in grossen Krystallen anschiesst.

Die Citronensäure findet in der Färberei, namentlich in der Kattundruckerei als Aetzmittel (*enlevage*), ausserdem zur Bereitung der gewöhnlichen und Branslimonade, ferner in der Medicin zur Bereitung der Brausepulver und Saturasationen Anwendung.

Citronensaure Salze. Die Citronensäure ist eine vieratomige dreibasische Säure, sie bildet daher drei Reihen von Salzen, deren allgemeine Formeln:



typisch geschrieben werden können.

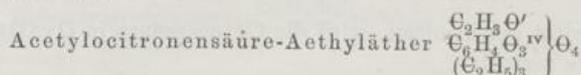
Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die citronensauren Alkalien in Wasser löslich, von den sauren sind die meisten Salze in Wasser löslich. Die wässerigen Lösungen der citronsauren Salze zersetzen sich von selbst unter Schimmelbildung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Kohlenoxydgas und Essigsäure.

366 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

Die Auflösungen der freien Citronensäure, oder der citronensauren Alkalien werden in der Kälte durch Kalksalze nicht gefällt; beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von citronensaurem Kalk, der unlöslich in Kali und schwer löslich in Ammoniaksalzen ist.

Auch verschiedene Aether der Citronensäure sind dargestellt.

Behandelt man neutralen Citronensäure-Aethyläther mit Acetylchlorür, so erhält man den



eine Verbindung, deren Existenz als Beweis dafür angesehen wird, dass die Citronensäure in der That ausser den drei positiven durch Metalle vertretbaren H-Atomen noch ein viertes negatives enthält, somit eine vieratomige Säure ist.

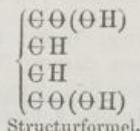
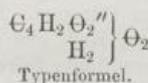
Die Ammoniakderivate der Citronensäure sind sehr wenig studirt.

Acetylo-  
citronen-  
säure-  
Aethyläther.

Wasserstoffärmere (ungesättigte) Säuren, in naher Beziehung zur Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure stehend.

Fumarsäure.

Syn. Flechtensäure. Boletsäure.

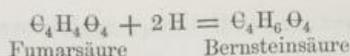


Wie aus obiger Structurformel hervorgeht, ist die Fumarsäure eine Dicarbonsäure, d. h. zweibasisch; sie ist zugleich zweiatomig. Sie enthält ausserdem an den mittleren Kohlenstoffatomen zwei ungesättigte Affinitäten, womit ihr Verhalten im Einklange steht.

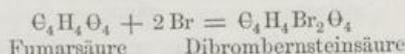
Fumar-  
säure.  
verwandelt  
sich beim  
Erhitzen  
in die iso-  
mere Ma-  
leinsäure  
und diese  
kann wie-  
der in Fu-  
marsäure  
übergeführt  
werden.

Breite, gestreifte, sehr sauer schmeckende Prismen, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erhitzen auf 200° C. verflüchtigt sie sich, ohne vorher zu schmelzen und verwandelt sich dabei in eine Säure, die zwar gleiche Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften zeigt, wie die Fumarsäure und daher auch einen anderen Namen, den Namen Maleinsäure erhalten hat. Diese geht bei 160° C. in Maleinsäureanhydrid über. Wird die Maleinsäure längere Zeit auf 130° C. erhitzt, so verwandelt sie sich wieder in gewöhnliche Fumarsäure. Dieselbe Umwandlung erleidet sie, wenn sie in zugeschmolzenem Rohre mit Jodwasserstoff erhitzt wird. Diese beiden Säuren lassen sich also willkürlich ineinander überführen. Die Fumarsäure ist optisch unwirksam.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt die Fumarsäure 2 At. H auf und geht in Bernsteinsäure über:



Mit Brom zusammengebracht, nimmt sie direct 2 At. Br auf und verwandelt sich in Dibrombernsteinsäure:



Auch durch Fermente wird die Fumarsäure in Bernsteinsäure verwandelt.

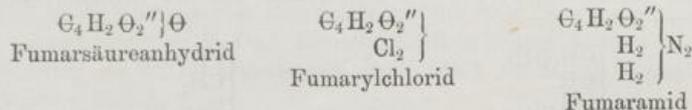
Bei der Elektrolyse liefern Fumarsäure und Maleinsäure am + Pole Acetylen:  $\text{C}_2\text{H}_2$ , Kohlensäure und Wasserstoffgas, am — Pole Bernsteinsäure.

Die Fumarsäure bildet als eine zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Das in Wasser unlösliche neutrale Silbersalz explodirt beim Erhitzen wie Schiesspulver. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes entsteht auch noch in sehr verdünnten Fumarsäurelösungen durch Silbersalze ein Niederschlag.

Vorkommen und Bildung. Die Fumarsäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Sie ist nachgewiesen in *Fumaria officinalis* und anderen Fumariaarten, in *Corydalis bulbosa*, in vielen Flechten (daher der Name Flechtensäure), in *Glaucium luteum* und mehreren Pilzen, namentlich den Champignons.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf  $150^\circ\text{C}$ ., vgl. S. 361.

Von sonstigen Derivaten der Fumarsäure sind dargestellt:



Fumarsäure Salze.

Vorkommen.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf  $150^\circ\text{C}$ ., vgl. Weitere Derivate.

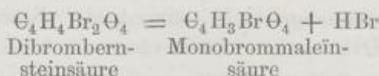
Das Fumarylchlorid verbindet sich ebenfalls direct mit 2 At. Brom und liefert Dibromsuccinylchlorid, welches mit Wasser in Dibrombernsteinsäure und Salzsäure zerfällt.

Maleinsäure. Diese der Fumarsäure isomere und ebenfalls zweibasisch-zweiatomige Säure krystallisirt in farblosen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol und Aether und verwandelt sich beim Erhitzen auf  $160^\circ\text{C}$ . in Maleinsäureanhydrid, welches bei  $196^\circ\text{C}$ . siedet und überdestillirt. Das Maleinsäureanhydrid verbindet sich direct mit 2 At. Br und liefert Dibrombernsteinsäureanhydrid. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht sie ebenfalls in Bernsteinsäure über, und liefert mit Brom Dibrombernsteinsäure. Daneben liefert die Maleinsäure aber noch eine isomere Säure: die Isodibrombernsteinsäure.

Maleinsäure.

Wird dibrombernsteinsaurer Baryt in wässriger Lösung gekocht, so scheidet sich etwas weinsaurer Baryt aus und es bleibt das Barytsalz der

Monobrommaleinsäure,  $C_4H_3BrO_4$ , in Lösung. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Die Isodibrombernsteinsäure liefert beim Erhitzen Isobrommaleinsäure. Es gehen demnach die Isomerien durchweg parallel.

Die Maleinsäure entsteht beim Erhitzen der Aepfelsäure und Fumarsäure auf  $200^\circ C$ . Wie die beiden letzteren Säuren ineinander verwandelt werden können, wurde bereits oben angegeben.

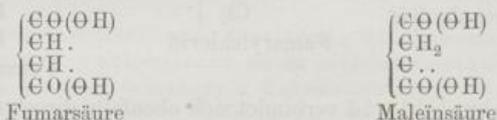
Theoretisches.

Fumarsäure und Maleinsäure sind isomer; sie sind beide zweiatomig und zweibasisch, d. h. sie enthalten ausser den zwei Hydroxylen der Carboxylgruppen kein weiteres Hydroxyl; beide Säuren haben zwei ungesättigte Verwandtschaftseinheiten. Beide Säuren endlich liefern bei der Elektrolyse am positiven Pole Acetylen:  $C_2H_2$ . Daraus folgt, dass sie zwei  $CO(OH)$  mit dem Kohlenwasserstoff  $C_2H_2$  verbunden enthalten. Die Isomerie kann also nur in der verschiedenen Structur von  $C_2H_2$  begründet sein. Die Fumarsäure liefert nun Dibrombernsteinsäure, die Maleinsäure aber Isodibrombernsteinsäure, die erhitzt in Isobrommaleinsäure übergeht. Machen wir die wahrscheinlichste

Unterstellung, die Structurformel der Dibrombernsteinsäure sei  $\begin{pmatrix} CO(OH) \\ CHBr \\ CHBr \\ CO(OH) \end{pmatrix}$ , so

bleibt für die Isodibrombernsteinsäure nur die Structurformel  $\begin{pmatrix} CO(OH) \\ CH_2 \\ CBr_2 \\ CO(OH) \end{pmatrix}$

übrig und die Structurformeln der Fumarsäure und der isomeren Maleinsäure wären dann folgende:



worin die Punkte die ungesättigten Affinitäten bezeichnen.

Citraconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure.

Citraconsäure. Itaconsäure. Mesaconsäure:  $C_5H_6O_4$  oder  $C_5H_4O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$ , sind drei isomere und mit der Fumarsäure und Maleinsäure wahrscheinlich homologe Säuren, von welchen die beiden ersteren gemeinschaftlich bei der trockenen Destillation der Citronensäure gebildet werden, während die letztere bei der Behandlung der Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht. Alle drei besitzen zwei ungesättigte Affinitäten und sind zweiatomig und zweibasisch.

Citraconsäure.

Die Citraconsäure krystallisirt in farblosen, vierseitigen, in Wasser leicht löslichen Säulen, die bei  $80^\circ C$ . schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in Citraconsäureanhydrid übergehen. Die Säure ist zweibasisch, und bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen.

Die Itaconsäure entsteht bei der trockenen Destillation der Citronensäure, aber auch, wenn Citraconsäure längere Zeit auf 100° C. erwärmt wird. Sie unterscheidet sich von der Citraconsäure durch ihre Krystallform (Rhombenoc-taëder) und durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser. In höherer Temperatur schmilzt sie zuerst und geht dann in Citraconsäureanhydrid über. Auch diese Säure ist zweibasisch.

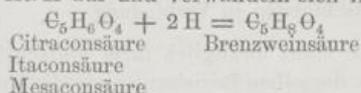
Itaconsäure.

Die Mесаconsäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 208° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Die Säure ist ebenfalls zweibasisch.

Mesaconsäure.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nehmen alle drei Säuren direct 2 At. H auf und verwandeln sich in Brenzweinsäure:

Nabe Beziehung dieser Säuren zur Brenzweinsäure.



Dieselbe Verwandlung erleiden sie beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° C.

Alle drei Säuren vereinigen sich ferner direct mit 2 At. Brom und liefern drei isomere Säuren von der Formel der Dibrombrenzweinsäure,  $C_5H_6Br_2O_4$ , welche aber in ihren Eigenschaften wesentliche Unterschiede darbieten. Man hat diese Säuren Citra-, Ita- und Mesadibrombrenzweinsäure genannt.

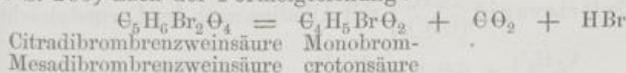
Behandelt man diese bromhaltigen Säuren mit Natriumamalgam, so wird das Brom eliminirt, H tritt an seine Stelle und man erhält aus diesen drei verschiedenen Säuren eine und dieselbe Brenzweinsäure.

Die Itadibrombrenzweinsäure liefert mit kohlenurem Natron gekocht, unter Bildung von Bromnatrium eine neue Säure, die

Aconsäure,  $C_5H_4O_4$ . Dieselbe stellt in Wasser leicht lösliche Krystalle dar; sie ist einbasisch und giebt mit 1 At. Metall krystallisirbare in Wasser lösliche Salze.

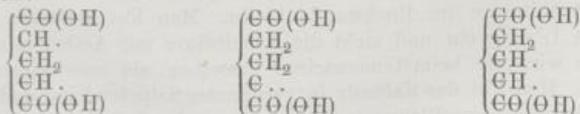
Aconsäure.

Citra- und Mеса-Dibrombrenzweinsäure zerfallen beim Kochen mit Basen in Kohlensäure, Bromwasserstoff und Monobromcrotonsäure (vgl. S. 265) nach der Formelgleichung:



Citraconsäure, Itaconsäure und Mесаconsäure enthalten zwei Mal die Carboxylgruppe  $CO_2H$ , verbunden mit dem Kohlenwasserstoff  $C_3H_4$ ; alle drei besitzen zwei ungesättigte Affinitäten, die sich auf diesen Kohlenwasserstoff vertheilen müssen; die verschiedene Structur des letzteren, die verschiedene Vertheilung der vier H-Atome an den drei Kohlenwasserstoffatomen muss die Verschiedenheit der Structur bedingen. Es sind zunächst folgende Isomeriefälle möglich:

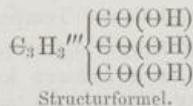
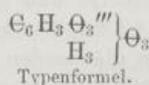
Structur dieser Säuren.



welche dieser Structurformeln jeder dieser drei Säuren zukommt, ist unbekannt.

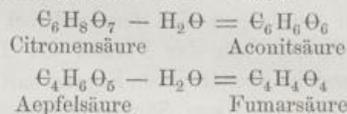
## Aconitsäure.

Syn. Equisetsäure.



Nach obiger Structurformel, die wir weiter unten näher begründen werden, ist die Aconitsäure eine dreiatomige Tricarbonsäure, demnach dreibasisch. Die drei Carboxyle stehen mit dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_3\text{H}_3$  mittelst dreier Verwandtschaftseinheiten in Verbindung.

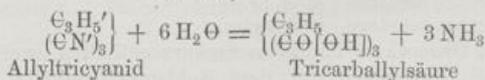
**Aconitsäure.** Die Aconitsäure steht bezüglich ihrer einfachsten Entstehungsweise zur Citronensäure in derselben Beziehung, wie die Fumarsäure zur Aepfelsäure. Sie entsteht nämlich aus der Citronensäure beim Erhitzen derselben unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser:



Die Aconitsäure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei  $140^\circ\text{C}$ . und verwandelt sich bei  $160^\circ\text{C}$ . in Kohlensäure, Citraconsäure und Itaconsäure.

Sie bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, von welchen die neutralen mit 3 At. Metall leicht löslich und schwierig krystallisirbar sind, während die sauren Salze leichter krystallisiren.

**Tricarballylsäure.** Behandelt man die Aconitsäure mit Natriumamalgam, so geht sie in Tricarballylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , über, eine dreibasische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, krystallisirbare Säure, deren Salze gar nicht, oder nur schwierig krystallisirbar sind. Dieselbe Säure bildet sich bei der Behandlung von Allyltricyanid  $\left. \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5' \\ (\text{CN}')_3 \end{array} \right\}$  mit Alkalien nach der Formelgleichung:



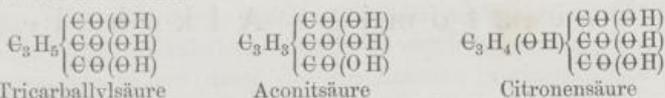
was für die Erläuterung der Structur der Aconitsäure und Citronensäure, wie wir sogleich zeigen werden, von Bedeutung ist.

**Darstellung der Aconitsäure.**

**Bildung und Darstellung.** Die Aconitsäure bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf  $175^\circ\text{C}$ ., wobei Kohlenoxyd und Aceton sich verflüchtigen und die Aconitsäure im Rückstande bleibt. Man löst letzteren in Wasser, dampft die Lösung ein und zieht die Aconitsäure mit Aether aus. Aus dem Aconitsafte wird sie beim Concentriren desselben als aconitsaurer Kalk ausgeschieden. Man löst das Kalksalz in verdünnter Salpetersäure und fällt durch Bleizucker aconitsaures Bleioxyd, welches man durch Schwefelwasserstoff zer-

legt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird eingedampft und aus dem Rückstande die Aconitsäure durch Aether ausgezogen.

Ueber die Structur der Tricarballyl-, Aconit- und Citronensäure. Nach der oben erläuterten Bildungsweise der Tricarballylsäure aus Allyltrycyanid ist in ihr der Kohlenwasserstoff  $C_3H_5$  mit drei Carboxylen verbunden. In der Aconitsäure aber sind 2 At. H daraus ausgetreten, die aber durch H *in statu nascendi* wieder eintreten, und die Aconitsäure so in Tricarballylsäure überführen. Andererseits geht die Citronensäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Aconitsäure über. Die Citronensäure enthält daher 1 At. H des Allyls durch  $\Theta H$  substituirt. Hieraus ergeben sich nachstehende Structurformeln:



wobei natürlich durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome an den drei C-Atomen für alle drei Säuren noch verschiedene Isomerien theoretisch möglich erscheinen.

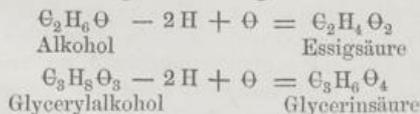
## Dreiatomige Alkohole.

Allgemeine  
Betrach-  
tungen.

Es wurde bereits S. 225 entwickelt, warum die Radicale der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n-1}$  bald ein- bald dreiwertig erscheinen und in der That fungirt das Radical  $C_2 H_3$ , Vinyl, in einigen von ihm bekannten Verbindungen, wie dem Vinylalkohol, als einwertige Atomgruppe, während es in anderen Fällen, so z. B. in Acetonitril,  $C_2 H_3'''$  N, dreiwertig erscheint.

Noch prägnanter gestalten sich diese Verhältnisse bei der Atomgruppe  $C_3 H_5$ . Unter dem Namen Allyl stellt dieselbe ein einatomiges Alkoholradical dar von dem unzweifelhaftesten Charakter eines solchen, allein gerade diese Atomgruppe erscheint unter anderen Verhältnissen dreiatomig, ja es lässt sich das Allyl in ein dreiatomiges Radical verwandeln, wenn man Jodallyl  $\left. \begin{matrix} C_3 H_5 \\ J \end{matrix} \right\}$  mit Brom behandelt. Das Jod scheidet sich dabei in Krystallen aus, während 3 At. Brom mit der Atomgruppe  $C_3 H_5$  in Verbindung treten und dieselbe dadurch dreiatomig wird:  $\left. \begin{matrix} C_3 H_5''' \\ Br_3 \end{matrix} \right\}$ . Sie ist das Radical Glyceryl:  $C_3 H_5'''$ .

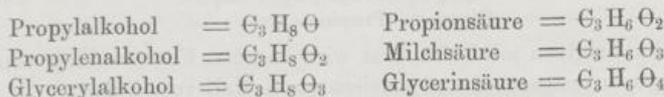
Das Glyceryl erscheint ganz unzweifelhaft als ein wohlcharakterisirtes dreiatomiges Alkoholradical, von welchem zahlreiche Derivate, der Alkohol, zusammengesetzte Aetherarten, Haloäther, Sulfüre und Sulfhydrate u. s. w., dargestellt sind, und welches sich überhaupt in seinem Verhalten an die zweiatomigen Alkoholradicale der Reihe  $C_n H_{2n}''$  in den meisten Beziehungen sehr nahe anschliesst. Dem Alkohol des Glyceryls, dem Glycerin, entspricht auch eine Säure, welche zu ihm im selben Verhältnisse steht, wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol:



Während aber den zweiatomigen Säuren zwei Säuren entsprechen und der Theorie nach auch die dreiatomigen Alkohole mehr wie eine

Säure durch Substitution von 2 H durch  $\Theta$  liefern sollten, kennt man vom Glycerin nur die eine Glycerinsäure.

Der Glycerylalkohol steht zu den zwei- und einatomigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt in einer sehr einfachen Beziehung, in derselben, in welcher die Glycerinsäure zur Milchsäure und Propionsäure steht:



Man sieht, dass durch einfachen Austritt von Sauerstoff der Glycerylalkohol in Propylenalkohol und dieser in Propylalkohol übergehen könnte, ebenso wie die Säuren durch dieselbe Reaction in einander übergeführt werden können. In der That kann man den Glycerylalkohol in den Propylenalkohol und diesen in Propylalkohol verwandeln, ebenso, wie man Glycerinsäure und Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat.

Alles was im Uebrigen von den zweiatomigen Alkoholen und ihren Derivaten im Allgemeinen S. 273 u. ff. gesagt wurde, gilt auch von den dreiatomigen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur, die Derivate noch zahlreicher werden, wie bei den zweiatomigen Radicalen.

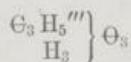
### Glycerylverbindungen.

Radical Glyceryl:  $C_3H_5'''$ .

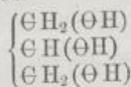
Wir haben bereits S. 43 auseinandergesetzt, dass für die Atomgruppe  $C_3H_5$  nicht weniger wie fünf Isomerien theoretisch möglich sind. Welche Structur für das Glyceryl die wahrscheinlichste ist, werden wir weiter unten zu erörtern Gelegenheit haben.

#### Glycerin.

Syn. Glycerylalkohol, Oelsüss.



Typenformel.



Structurformel.

Farblose, syrupdicke, geruchlose Flüssigkeit von deutlich süßem Glycerin. Geschmack, welche zuweilen unter nicht näher gekannten Umständen als eine feste bei  $-7^\circ$  schmelzende Krystallmasse erhalten wird. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber in Aether unlöslich. Das specif. Gewicht wurde 1,97 gefunden. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, für sich erhitzt, destillirt es zum Theil unzersetzt, während ein anderer in mehrere Producte zersetzt wird, worunter Acrylaldehyd (Acrolein), Acrylsäure und Essigsäure. Das Glycerin löst Kupferoxyd,



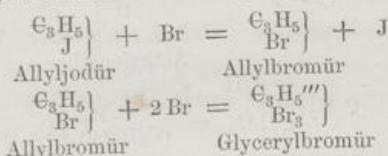
auseinandersetzen werden, dem der Alkoholbildung bei der Zersetzung des Essigsäure-Aethyläthers durch Kali vollkommen analog ist. Das Glycerin ist ein Product der Verseifung der Fette und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung (s. unten) als Nebenproduct erhalten.

Man stellt es gewöhnlich im Kleinen dar, indem man Olivenöl mit fein zerriebenem Bleioxyd und etwas Wasser erhitzt, wobei das gebildete Glycerin in die wässrige Lösung geht. Man entfernt aus letzterer das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und dampft die Glycerin haltende Lösung bis zur Syrupconsistenz ab. Auch durch Behandlung der Glyceride mit salzsaurem Gase in alkoholischer Lösung erhält man es.

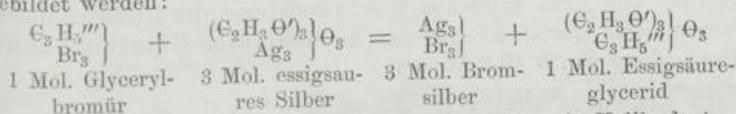
Von hohem Interesse ist seine künstliche Darstellung, da sie auf seine Constitution ein helles Licht wirft. Wir haben auf diese künstliche Darstellung bereits S. 35 Bezug genommen. Die Theorie derselben ist folgende:

Künstliche Darstellung desselben.

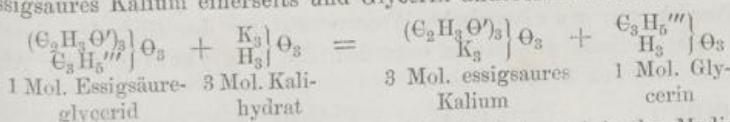
I. Man behandelt Jodallyl mit Brom, wobei ersteres unter Abscheidung von Jod in Allyltribromid,  $C_3H_5Br_3$ , oder in die Bromverbindung des dreiatomig gewordenen Radicals  $C_3H_5$ , Glyceryl, übergeht:



II. Man behandelt das Glycerylbromür mit essigsaurem Silber, wobei Bromsilber und Essigsäure-Glycerid durch wechselseitigen Austausch gebildet werden:



III. Man behandelt das Essigsäure-Glycerid mit Kalihydrat, wobei essigsaures Kalium einerseits und Glycerin andererseits entsteht:



Das Glycerin wird gegenwärtig in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel angewendet und deshalb in den Handel gebracht. Es wird im Grossen durch Behandlung von Fetten mit überhitzten Wasserdämpfen gewonnen. In der Medicin benutzt man es entweder als äusserliches Mittel bei Haut- und Ohrenkrankheiten, als Zusatz zu Pomaden, Seifen und Salben, oder innerlich als Lösungsmittel für manche Arzneistoffe. Man hat ausserdem gefunden, dass thierische Stoffe, z. B. Fleisch, bei der Aufbewahrung in Glycerin nicht mehr faulen. Es eignet sich daher das Glycerin zur Conservation zoologischer und histologischer Präparate. Eine neuere Anwendung findet es zur Bereitung von Nitroglycerin (Nobel's Sprengöl), ein sehr gefährliches, als Sprengmittel benutztes Präparat.

Das Glycerin findet in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel Anwendung.

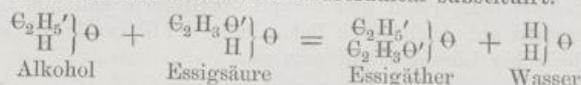
## Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

## Zusammengesetzte Aether des Glycerins.

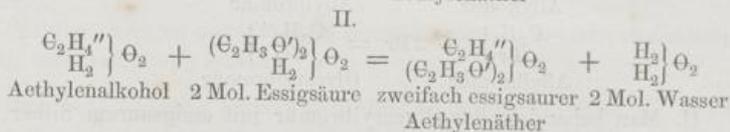
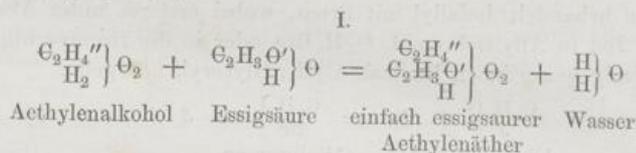
## Glyceride.

Glyceride.  
Analogie  
ihrer Zu-  
sammen-  
setzung und  
Bildungs-  
weise mit  
den zusam-  
mengesetz-  
ten Aethern.

Das Glycerin als solches verbindet sich ebensowenig mit Säuren, als sich der Alkohol mit Säuren verbindet. Wenn Säuren auf den Alkohol einwirken, so wird im Sinne der Typentheorie der typische Wasserstoff des Alkohols durch das betreffende Säureradical substituiert. Z. B.:



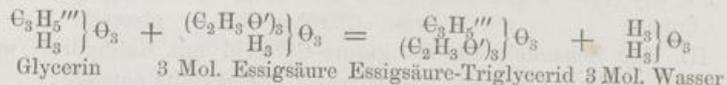
Aehnlich verhält es sich mit den zweiatomigen Alkoholen, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der Zweiatomigkeit derselben 2 At. typischen Wasserstoffs vorhanden sind, die durch Säureradical eersetzt werden können. Z. B.:



Triglyce-  
ride.

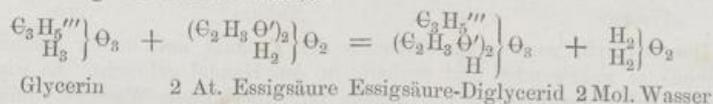
Dieselben Beziehungen kehren wieder bei den dreiatomigen Alkoholen.

1. Werden alle drei typischen Wasserstoffatome des Glycerins durch Säureradical eersetzt, so entstehen die neutralen Glyceride unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser:



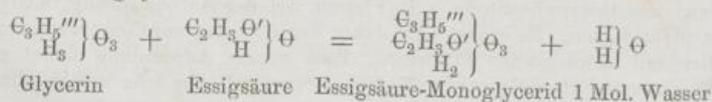
Diglyceride.

2. Werden nur zwei typische Wasserstoffatome des Glycerins durch 2 Säureradical eersetzt, so entstehen die Diglyceride unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser:



Monogly-  
ceride.

3. Es wird nur 1 At. typischen Wasserstoffs des Glycerins durch ein Säureradical eersetzt, wodurch unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser die Monoglyceride entstehen:



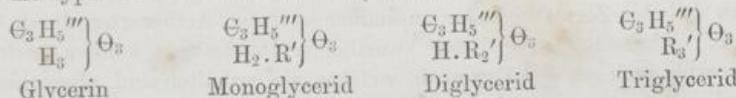
Das Glycerin verhält sich demnach gegen Säuren den Alkoholen vollkommen analog, die Bildungsweise der Glyceride ist genau die der zusammengesetzten Aether, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur des Glyceryls drei Reihen solcher zusammengesetzten Aether möglich sind, so wie bei den dreibasischen Säuren drei Reihen von Salzen existiren.

Sie entsprechen den drei Reihen von Salzen, welche dreibasische Säuren bilden können.

Wir unterscheiden demnach:

1. Monoglyceride. Ein Molekül der Säure verbindet sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser.
2. Diglyceride. Zwei Moleküle der Säure verbinden sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser.
3. Triglyceride. Drei Moleküle der Säure verbinden sich mit 1 Mol. Glycerin unter Abscheidung von 3 Mol. Wasser.

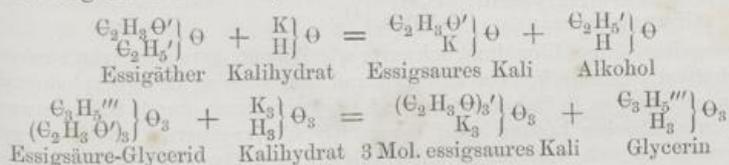
Bezeichnen wir mit R' ein beliebiges einatomiges Säureradical, so sind die typischen Formeln dieser Glyceride:



Auch das Verhalten der Glyceride ist dem der zusammengesetzten Aetherarten analog. Sowie Letztere durch Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure und Alkohol zerlegt werden, demnach aus ihnen der Alkohol regenerirt werden kann, so auch die Glyceride. Auch sie zerfallen bei der Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure unter Regeneration des Glycerins:

Verhalten der Glyceride.

Dasselbe ist ebenfalls analog dem der zusammengesetzten Aether.



Diese Zerlegung der Glyceride in Säuren und Glycerin durch Alkalien nennt man Verseifung. Wir werden darauf zurückkommen.

Ihre Zerlegung durch Alkalien ist das, was man Verseifung, ihre Zerlegung durch Bleioxyd das, was man Pflasterbildung nennt.

Eine gleiche Zerlegung erleiden die Glyceride durch Behandlung mit Bleioxyd (Pflasterbildung), oder anderen Basen. Auch durch Salzsäure werden sie zersetzt; Salzsäure und Alkohol, gleichzeitig darauf einwirkend, bewirken die Bildung des Aethyläthers der vorhandenen Säure unter Freiwerden des Glycerins. Die Glyceride der flüchtigen Säuren geben bei der Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure den Aethyläther der flüchtigen Säure. Beim Erhitzen zersetzen sich die Glyceride unter Bildung von Acrolein, auch durch Einwirkung der Luft und noch rascher des activen Sauerstoffs findet eine Zerlegung desselben statt, wobei sie sauer werden, indem gleichzeitig das Glycerin in Ameisensäure und Propionsäure zerlegt wird (Ranzigwerden der Fette). Durch Gegen-

wart fremder Stoffe wird diese Zersetzung beschleunigt. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt sie in Glycerin und freie Säure. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Glycerins im Grossen.

Die Glyceride sind entweder neutrale, ölarartige Flüssigkeiten, Oele, meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Glyceride gehören zu den verbreitetsten organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenreichs. Sie sind nämlich die wesentlichen Bestandtheile der Fette, die so, wie sie in der Natur vorkommen, Gemenge verschiedener Glyceride der verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren der Gruppe  $C_nH_{2n}O_2$  und der Oelsäurereihe darstellen.

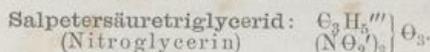
Sie sind die wesentlichen Bestandtheile der Fette.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Glycerin. Abgesehen von dieser künstlichen Darstellung können mehrere Glyceride auch aus den Fetten, in welchen sie enthalten sind, abgeschieden werden.

Wir werden im Nachstehenden die wichtigeren Glyceride einzeln anführen:

Von zusammengesetzten Aethern des Glycerins mit anorganischen Säuren sind nur das Salpetersäureglycerid und zwei weiter unten zu beschreibende Aethersäuren bekannt:



Nitroglycerin (Trinitrin).

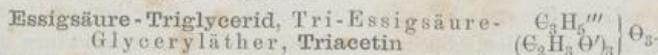
Blassgelbes, öliges Liquidum, schwerer wie Wasser, geruchlos, von süßem, gewürzhaftem Geschmack, beim Erhitzen und durch Schlag heftig explodirend. Alkalien zerlegen es in Salpetersäure und Glycerin, auch durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung wird daraus Glycerin regenerirt. Nach einiger Zeit zersetzt es sich von selbst unter Bildung von Oxalsäure und Glycerinsäure.

Wird gegenwärtig im Grossen fabrikmässig dargestellt und unter dem Namen Nitroglycerin oder Nobel's Sprengöl in den Handel gebracht. Es dient zum Felsensprengen, ist aber sehr gefährlich. Rasch in einem eisernen Gefässe erhitzt, detonirt es mit furchtbarer Gewalt, während es langsam erhitzt, wie Schiesspulver verpufft. In neuerer Zeit sind wiederholt Nitroglycerinfabriken in die Luft geflogen.

Wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten.

Das Nitroglycerin wurde, wie der Name andeutet, früher für ein Substitutionsproduct, für einen Nitrokörper gehalten. Sein chemisches Verhalten entspricht dieser Auffassung nicht.

Triacetin.



In Wasser unlösliche, flüchtige neutrale Flüssigkeit von 1,174 specif. Gewicht. Wird durch Erhitzen von Diacetin mit überschüssiger Essigsäure erhalten.

**Essigsäure-Diglycerid, Diessigsäure-Glyceryläther, Diacetin**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ \text{H}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}')_2 \end{array} \right\} \Theta_3$

Diacetin.

Mit wenig Wasser mischbare, in Aether lösliche, bei  $-40^\circ\text{C}$ . erstarrende Flüssigkeit. Entsteht bei längerem Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Glycerin auf  $200^\circ\text{C}$ .

**Essigsäure-Monoglycerid, Monessigsäure-Glyceryläther, Monacetin**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ \text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}' \end{array} \right\} \Theta_3$

Monacetin.

Der obigen Verbindung ähnliche Flüssigkeit. Entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf  $100^\circ\text{C}$ .

**Buttersäure-Triglycerid, Tributtersäure-Glyceryläther, Tributyrin**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ (\text{C}_4\text{H}_7\text{O}')_3 \end{array} \right\} \Theta_3$

Tributyrin.

Neutrale, ölarartige Flüssigkeit, die einen Bestandtheil der Kuhbutter ausmacht.

**Dibutyryn**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5''' \\ \text{H} \cdot (\text{C}_8\text{H}_7\text{O}'_2)_2 \end{array} \right\} \Theta_6$  u. **Monobutyryn**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ \text{H}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}' \end{array} \right\} \Theta_3$

Dibutyryn und Monobutyryn.

verhalten sich ganz ähnlich. Alle drei können künstlich durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin dargestellt werden.

Auch die Baldriansäure liefert drei Glyceride:

**Monovalerin**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_9\text{H}_5''' \\ \text{H}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}' \end{array} \right\} \Theta_3$

Neutrales Oel, durch Ammoniak in Valeramid verwandelt.

Monovalerin, Divalerin, Trivalerin.

**Divalerin**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_5''' \\ \text{H} \cdot (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}'_2) \end{array} \right\} \Theta_3$

Unangenehm riechendes, bitter-schmeckendes Oel, bei  $-40^\circ\text{C}$ . butterartig.

**Trivalerin**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}'_3) \end{array} \right\} \Theta_3$

Ähnlich der obigen Verbindung. Kommt im Delphinöl vor.

**Palmitinsäure-Triglycerid: Tripalmitin (Palmitin)**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ (\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}')_3 \end{array} \right\} \Theta_3$

Weisse, aus kleinen Kryställchen bestehende schuppige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erkalten wachsartig erstarrend, unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether.

Tripalmitin

Das Tripalmitin ist ein Bestandtheil fast aller Fette und ist in vorwiegender Menge vorzüglich in den fest-weichen und flüssigen Fetten enthalten.

ist in beinahe allen Fetten enthalten.

Am besten wird es aus dem Olivenöl dargestellt, indem man dieses bis unter  $0^\circ\text{C}$ . abkühlt, wobei das Tripalmitin sich in fester Form abscheidet, während das Olein gelöst bleibt. Man bewerkstelligt eine mechanische Trennung beider durch Auspressen, erwärmt das Ausgepresste, wobei sich wieder ein flüssiger Antheil ausscheidet und fährt damit so lange fort, bis der Pressrückstand bei  $36^\circ\text{C}$ . schmilzt. Zuletzt krystallisirt man aus einem Gemisch von Alkohol und Aether.

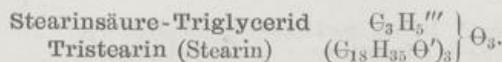
**Monopalmitin**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_5''' \\ \text{H}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}' \end{array} \right\} \Theta_3$

und

**Dipalmitin**  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ \text{H} \cdot (\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}'_2) \end{array} \right\} \Theta_3$

Monopalmitin und Dipalmitin.

sind neutrale, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe, ähnlich dem Tripalmitin. Alle drei Glyceride erhält man künstlich durch Erhitzen von Palmitinsäure und Glycerin; je nach dem Verhältniss des Glycerins zur Säure und der Zeitdauer und Intensität des Erhitzens, die eine oder die andere Verbindung.



Tristearin.

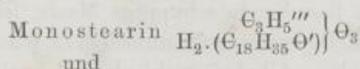
Farblose, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 63° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird Stearin einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei etwa 51° C. Schmilzt man wieder, so schmilzt es nun schon bei 53° C., erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 63° C. Hat man das bei 63° C. schmelzende Stearin um 2 Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C. und schmilzt aber dann erst bei 66° C. Das Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 63° und 66° C. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin.

Allgemeiner Bestandtheil der Fette und vorzugsweise der Talgarten.

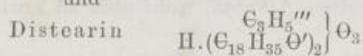
Das Tristearin ist ebenfalls ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich aber der thierischen und in vorwiegender Menge im Hammelstalg enthalten. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei, um Verwechslungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogenannten Stearinkerzen keineswegs dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure enthalten.

Man erhält das Tristearin aus Hammelstalg, indem man denselben vorerst mit kaltem Aether behandelt, welcher Palmitin und Olein auflöst, Stearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether wird es gereinigt. Das Tristearin, ebenso aber auch die beiden folgenden:

Mono- und Distearin.

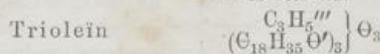
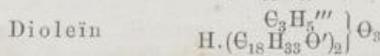
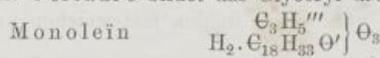


und



der obigen Verbindung ähnliche Glyceride, können künstlich durch Erhitzen wechselnder Mengen von Stearinsäure und Glycerin auf 100° bis 270° C. dargestellt werden.

Auch mit Oelsäure bildet das Glyceryl drei Glyceride, nämlich:



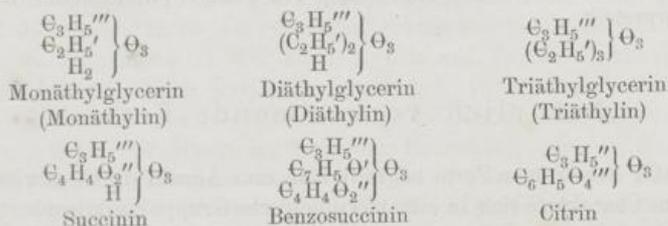
Triolein ist der Hauptbestandtheil der fetten Oele.

Das Triolein, Oelsäure-Triglycerid, bildet den vorwiegenden Theil der Oele oder flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Es wird auch wohl kurzweg Olein genannt. Rein dargestellt ist es ein farb- und geruchloses Oel, bei — 5° C. in Krystallnadeln erstarrend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmählich eine Zersetzung erleidet. Leitet man in Olein salpétrigsaures Gas, so geht es in eine feste weisse Masse, das isomere Elaïdin über: das Glycerin der Elaïdinsäure (vergl. S. 269).

Man erhält das Triolein, indem man Olivenöl bis auf 0° C. erkaltet, das sich fest abscheidende Stearin und Palmitin entfernt und den flüssigen Theil in Alkohol löst. Kühlt man die alkoholische Lösung bis auf 0° C. ab, so scheidet sich alles noch gelöste Palmitin ab und die davon getrennte Lösung, mit Wasser versetzt, liefert das Olein rein.

Alle drei Oelsäure-Glyceride lassen sich auch künstlich durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin darstellen.

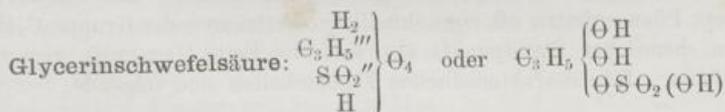
Man hat versucht, den Wasserstoff im Molekül des Glycerins durch Alkoholradicale und mehratomige Säureradicalc zu substituiren und in der That mehrere derartige Verbindungen, die aber vorläufig nur theoretisches Interesse beanspruchen können, dargestellt, unter anderen folgende:



Verbindungen, in welchen der typische Wasserstoff des Glycerins durch Alkohol- und mehratomige Säureradicalc ersetzt ist.

Aethersäuren des Glycerins. Von solchen sind nur zwei bekannt und zwar mit anorganischen Säuren: die Glycerinschwefelsäure und die Glycerinphosphorsäure.

Aethersäuren des Glycerins.

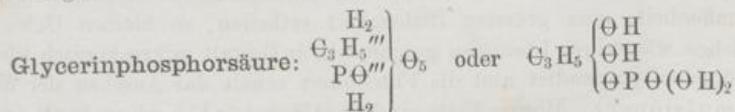


Farb- und geruchlose, sehr saure Flüssigkeit, sehr leicht, selbst im luftverdünnten Raume, in Glycerin und Schwefelsäure zerfallend.

Glycerinschwefelsäure.

Starke Säure, die kohlen-sauren Salze zersetzend und mit Metallen die glycerinschwefelsauren Salze bildend. Sie enthalten 1 At. Metall, die Säure ist mithin einbasisch. Die Salze sind alle in Wasser löslich und leicht zersetzbar. Das Kalksalz stellt farblose, bitter schmeckende Nadeln dar.

Man erhält die Glycerin-Schwefelsäure durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlen-saurem Kalk, filtrirt und bringt den glycerinschwefelsauren Kalk zur Krystallisation. Zur Gewinnung der freien Säure wird das Kalksalz durch Oxalsäure zerlegt.



Zähe, syrupartige Masse von sehr säurem Geschmack. Schon in geringer Wärme zerfällt sie in Glycerin und Phosphorsäure. Die Säure ist zweibasisch und bildet mit 2 At. Metall krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze. Das Kalksalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es aus der

Glycerinphosphorsäure.

kaltgesättigten Lösung beim Erhitzen in perlmutterglänzenden Blättchen herausfällt.

Die Glycerinphosphorsäure kommt im Eigelb, im Gehirn und in der Galle vor, jedoch nicht als solche, sondern in einer noch nicht genügend studirten Verbindung: dem Lecithin, welches wahrscheinlich Glycerinphosphorsäure ist, in welcher der durch Metalle nicht vertretbare typische Wasserstoff durch die Radicale von Fettsäuren (Stearinsäure, Oelsäure etc.) vertreten ist. Ausserdem wird sie bei der Zersetzung des Protagon's (vergl. weiter unten) mit Barytwasser erhalten.

Künstlich wird sie durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure auf Glycerin dargestellt.

### Natürlich vorkommende Fette.

Fette sind  
Gemenge  
von Gly-  
ceriden.

Unter dem Namen Fette begreift man eine Anzahl durch gewisse gemeinsame Charaktere sich in eine physiologische Gruppe einreibender Stoffe, die keine reine einfache organische Verbindungen, sondern Gemenge solcher Verbindungen sind, aber Gemenge von einander sehr nahe stehenden Verbindungen: von Glyceriden und zwar namentlich von Glyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure und anderer, gewissen Pflanzenfetten oft eigenthümlichen Fettsäuren der Gruppe  $C_nH_nO_2$ . Vom chemischen Standpunkte also sind die Fette Gemenge von Glyceriden. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind folgende:

Allgemeiner  
Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die Fette sind fest: Talgarten, halbfest und salbenartig: Butter- und Schmalzarten, oder flüssig: Oele. Alle festen sind sehr leicht schmelzbar und werden schon unter  $100^\circ C$ . flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen. Im flüssigen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge und machen diese Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). In ganz reinem und frischem Zustande sind sie geruch-, farb- und geschmacklos. In Folge einer eigenthümlichen allmählichen Veränderung aber, die sie an der Luft sehr bald zu erleiden beginnen, des Ranzigwerdens, sind sie meist gelb gefärbt und riechen und schmecken mehr oder weniger ranzig. Alle Fette sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiss, oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether löslich. Sie sind nicht-flüchtig, fangen bei  $300^\circ C$ . unter Zersetzung zu kochen an und geben bei der trocknen Destillation Acrylaldehyd (Acrolein) neben anderen Producten. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme. Sie lösen

Schwefel, Phosphor und andere Stoffe auf und sind ihrerseits mit sogenannten ätherischen Oelen mischbar.

**Vorkommen.** Die Fette sind ebensowohl im Pflanzenreich als im Thierreich ausserordentlich verbreitet, ja es giebt wohl keine Pflanze und kein Pflanzengewebe, in denen nicht wenigstens Spuren von Fetten vorkämen. Auch im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft und mit Ausnahme des normalen Harns, in allen thierischen Flüssigkeiten. (Die sogenannte *Urina chylosa* bei gewissen, jedoch sehr seltenen Krankheitsformen ist fetthaltiger Harn.) In den Pflanzen treten die Fette theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und Samen überhaupt. Im Thierreiche zeigt sich das Fett gewöhnlich in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im Bindegewebe, im *Panniculus adiposus* unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, dem Gehirn, der Leber, endlich in reichlicher Menge auch in der Milch, pathologisch in der sogenannten Fettgeschwulst und der fettigen Degeneration der verschiedenen Gewebe.

**Darstellung.** Da die Fette, wie Jedermann bekannt ist, eine ausgedehnte technische, ökonomische und pharmaceutische Anwendung finden, so werden sie im Grossen fabrikmässig gewonnen. Die häufiger in Gebrauch kommenden flüssigen Pflanzenfette gewinnt man aus den betreffenden Pflanzentheilen durch mechanische Zerstörung der Zellen, in denen sie eingeschlossen sind, mittelst Pressen und Stampfmühlen. So sind sie aber meist noch mit anderen Beimengungen, namentlich Albuminaten verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 bis 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Fett aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. Man schüttelt hierauf mit warmem Wasser wiederholt, lässt absetzen und lässt das abgehobene Fett noch durch Knochenkohle filtriren.

Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den vorher passend zerkleinerten Geweben, mit oder ohne Zusatz von Wasser, zuweilen auch durch blosses Auspressen, wie beim Fischthran.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Emulsionen, Lini- menten, zur Bereitung von Firnissen, Oelfarben, der Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung.

Die wichtigeren Fette sind folgende:

### A. Pflanzenfette.

#### 1. Feste vegetabilische Fette.

**Cacaobutter.** *Oleum s. Butyrum Cacao.* Durch Auspressen der Cacaobohnen: der Samen von *Theobroma Cacao* in der Wärme gewonnen.

Gelblich-weiße, talgartige Masse, härter als Hammelstalg, von mildem Geschmack und angenehmem Geruch. Schmilzt bei 29° bis 30° C. Besteht

### 384 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

vorzugsweise aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid mit wenig Oelsäureglycerid. Eignet sich wegen ihrer grossen Haltbarkeit vorzugsweise zu pharmaceutischen Präparaten, bei welchen Ranzigwerden von Nachtheil wäre.

Muskatbutter.

Muskatbutter, *Oleum s. Balsamum Nucistae*, aus den Samen von *Myristica moschata* gewonnen.

Von talgartiger Consistenz, bräunlich oder röthlich-gelber Farbe, angenehmem Geruch und ölig gewürzhaftem Geschmack.

Enthält Myristinsäure- und Oelsäureglycerid mit etwas ätherischem Oel. Anwendung wie oben.

Lorbeeröl.

Lorbeeröl, *Oleum Lauri*, aus den frischen reifen Früchten von *Laurus nobilis* gewonnen.

Salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Masse. Enthält vorzugsweise Laurostearinsäure- und Oelsäureglycerid, neben Harz, ätherischem Oel und grünem Farbstoff.

Palmöl.

Palmöl, aus den grünen Schalen von *Avoira Elaëis* oder *Elaëis Guineensis* erhalten.

Pomeranzengelbes, butterartiges, bei 27° C. schmelzendes Fett von eigenenthümlichem Geruch. Enthält vorzugsweise Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid nebst gelbem Farbstoff; wenn alt, auch freies Glycerin. Dient vorzüglich zur Seifenfabrikation.

Cocustalg.

Cocustalg, Cocosnussbutter. Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera* erhalten.

Weiss, von Salbenconsistenz, milde schmeckend, schmilzt bei 20° C. und wird leicht ranzig. Enthält vorzugsweise Cocinsäure- und Oelsäureglycerid. Dient zur Bereitung von Toilettenseifen. Auch Kerzen hat man daraus verfertigt.

Zu den festen vegetabilischen Fetten gehören ferner noch die Galambutter, Mahwabutter (von *Bassia butyracea* und *longifolia*), die Carapabutter (von *Carapa Guineensis*), der Pineytag (von *Vateria indica*) und das Kokkelskörneröl (von *Menispermum Cocculus*).

## 2. Flüssige vegetabilische Fette.

Fette Oele des Pflanzenreichs.

Man theilt sie in nichttrocknende und trocknende ein.

Nichttrocknende Oele.

Baumöl.

### Fette Oele.

Man theilt sie ein in nichttrocknende und trocknende Oele.

Die Letzteren unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich dadurch, dass sie in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse eintrocknen; ihr specifisches Gewicht ist etwas grösser als das der übrigen Oele, sie werden weniger leicht ranzig und geben mit salpetriger Säure kein Elaidin. Die in ihnen enthaltene Oelsäure scheint eine andere Zusammensetzung zu besitzen (vergl. S. 271).

### Nichttrocknende Oele.

Baum- oder Olivenöl. *Oleum Olivarum*. Wird aus den fast reifen Früchten des namentlich im südlichen Europa gedeihenden Olivenbaums, *Olea europaea*, durch Auspressen gewonnen.

Farbloses bis blassgelbes Oel von feinem Geruch und Geschmack. Besteht vorzugsweise aus Oelsäure- und Palmitinsäureglycerid, von denen Letzteres sich in der Kälte abscheidet, wodurch das Oel fest wird. Dient als Nahrungs-

mittel, in der Pharmacie zur Bereitung mehrerer Präparate, in der Marseiller Seifenfabrikation und zum Färben mit Krapproth in der Färberei. Auch als feines Schmiermittel findet es Anwendung.

**Mandelöl.** *Oleum amygdalarum dulcium.* Wird aus den Samen von *Amygdalus communis*, sowohl den süßen wie den bitteren gewonnen. Mandelöl.

Hellgelb, dünnflüssig, von sehr mildem Geschmack und wenig Geruch. Wird leicht ranzig. Es enthält beinahe nur Oelsäureglycerid. Wenn bittere Mandeln zu seiner Bereitung dienen und die Presskuchen mit Wasser befeuchtet noch einmal in der Wärme ausgepresst werden, so können sich dem Oele geringe Mengen von blausäurehaltigem Bittermandelöl, welches sehr giftig ist, sich aber durch den Geruch zu erkennen giebt, beimischen. Das Mandelöl erstarrt erst bei  $-25^{\circ}\text{C}$ . Es wird vorzugsweise zur Seifen- und Pomadenbereitung und in der Pharmacie angewendet.

**Raps- oder Rapsöl,** durch Auspressen der Samen von *Brassica campestris* und *oleifera* gewonnen, ist hell und dünnflüssig, dient, um in Lampen gebrannt zu werden und enthält vorzugsweise Oelsäureglycerid. Ein ähnliches Oel ist das Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*) aus *Brassica rapa* und *napus*. Rapsöl.

Zu den nichttrocknenden Oelen gehören auch:

**Senföl,** *Oleum sinapis*, aus *Sinapis nigra* und *alba*, Erdmandelöl, aus *Arachis hypogaea*, Haselnussöl, aus den Nüssen von *Corylus Avellana*, das Behenöl, aus den Samen von *Moringa pterygosperma*, das Farrnkrautwurzelöl, *Oleum Radicis Filicis Maris*, durch Ausziehen der Wurzeln von *Aspidium Filix Mas* mit Aether erhalten (ist ein Mittel gegen den Bandwurm), das Anacardöl, aus den Samen von *Anacardium occidentale* u. a. m.

### Trocknende Oele.

Trocknende  
Oele.

Die wichtigeren sind:

**Leinöl,** *Oleum Lini*, durch Auspressen der Samen von *Linum usitatissimum* erhalten. Leinöl.

Gelbes, ziemlich dickflüssiges, auch bei sehr niedriger Temperatur flüssig bleibendes Oel, ausser Oleinsäure-Glycerid noch Palmitinsäure-Glycerid enthaltend. Trocknet an der Luft ziemlich rasch ein und verdickt sich. Dient zur Bereitung des Leinölfirnisses, der Buchdruckerschwärze und des Glaserkittes.

Die Leinölfirnisse erhält man durch Kochen von Leinöl mit Bleiglätte und basisch essigsäurem Bleioxyd; oder indem man es unter öfterem Schütteln längere Zeit mit diesen Ingredientien zusammenstellt. Zur Bereitung der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine zähe Consistenz angenommen hat. Leinölfirnis.

Den Glaserkitt bereitet man durch Mischen von Leinöl mit Kreide.

**Hanföl,** *Oleum Cannabis*, wird besonders in Russland aus den Samen von *Cannabis sativa* gewonnen. Anfangs grünliches, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack, welches zur Bereitung der Schmierseife, *Sapo viridis*, ein Mittel gegen die Krätzmilbe, dient. Hanföl.

**Mohnöl,** *Oleum Papaveris*, durch Auspressen der Samen von *Papaver somniferum* erhalten. Mohnöl.

Blassgelb, dünnflüssig und wohlschmeckend. Hier und da als Speiseöl benutzt.

386 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

- Nussöl. Nussöl, *Oleum Nucum Juglandium*, durch Pressen der Kerne von *Juglans regia* dargestellt. Hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, sehr leicht trocknend und daher zur Oelfarbenbereitung verwendet.
- Crotonöl. Crotonöl, *Oleum Crotonis*, durch heisses Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* dargestellt.  
Bräunlichgelbes, dickliches Oel von anfangs öligem, dann brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Enthält ausser Glyceriden auch die Crotonsäure, von der der Geschmack und die heftig abführende Wirkung des Oeles herrührt. Wird als Abführmittel gebraucht.
- Ricinusöl. Ricinusöl, *Oleum Ricini*, durch Pressen der Samen von *Ricinus communis* gewonnen.  
Dickflüssiges, klares, schwach gelbliches oder farbloses Oel, ohne Geruch und von scharfem Geschmack, löst sich nicht nur in Aether, sondern auch in Alkohol leicht auf. Wirkt ebenfalls abführend und wird in der Medicin gebraucht. Es enthält neben Oleinsäureglycerid Ricinölsäureglycerid. Liefert viele interessante Zersetzungsproducte, beim Erhitzen mit Kalilauge Caprylaldehyd, mit Ammoniak geschüttelt Ricinolamid, bei der trocknen Destillation Oenanthylaldehyd, bei der Oxydation durch Salpetersäure Oenanthylsäure.  
Zu den trocknenden Oelen zählen ferner noch die aus den Samen gepressten Oele:  
Pinhönöl (*Jatropha multifida*), Springkörneröl (*Euphorbia Lathyris*), Madiaöl (*Madia sativa*), Kürbiskernöl (*Cucurbita Pepo*) u. a. m.

B. Thierfette.

1. Feste thierische Fette.

- Rindstalg. Rindstalg, Unschlitt, *Sevum bovinum*, durch Auslassen des namentlich in der Bauchhöhle des Rindviehes angesammelten Fettes gewonnen.  
Seine Eigenschaften und Anwendungen sind bekannt. Es schmilzt bei 37° C. und besteht zu etwa  $\frac{3}{4}$  aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, der Rest ist Oelsäureglycerid.
- Hammeltalg. Hammeltalg, *Sevum ovillum*, dem vorigen ganz ähnlich in jeder Beziehung, aber mehr Stearinsäureglycerid enthaltend.
- Schweineschmalz. Schweineschmalz, *Axungia Porci*, dasselbe wird mit Wasser aus dem Schweinefett ausgeschmolzen. Enthält fast nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid. Wird zur Salbenbereitung verwendet.
- Menschenfett. Menschenfett, dem Schweineschmalz ähnlich, nur noch weicher, schmilzt bei 25° C. Enthält Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid.
- Gänsefett. Gänsefett, ist dem Menschenfett sehr ähnlich und enthält dieselben Glyceride.
- Kammfett. Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt erst bei 60° C. und enthält Stearinsäure- und Oelsäureglycerid.
- Butter. Butter, Kuhbutter. Bestandtheil der Kuhmilch. Wird bekanntlich durch das sogenannte Buttern aus dem Rahm, den Fett- oder Milchkügelchen, die sich beim Stehen der Milch auf ihrer Oberfläche als dicklichgelbe Schicht abscheiden, gewonnen. So wie die Butter in den Haushaltungen verbraucht wird, enthält sie noch etwa  $\frac{1}{6}$  ihres Gewichtes an Buttermilch, Milch und

Milchkügelchen, wovon man sie durch Ausschmelzen befreit. Das Butterfett soll Myristinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Capronsäure-, Caprinsäure-, Caprylsäure- und Buttersäureglycerid enthalten. Die Butter der Milch anderer Säugethiere und der Frauen verhält sich ähnlich.

## 2. Flüssige thierische Fette.

**Eieröl.** *Oleum ovorum.* Im Eidotter enthalten. Hochgelbes, dickflüssiges, leicht ranzig werdendes Oel. Enthält unter Anderem Glycerinphosphorsäure. Wird durch Auspressen der hart gekochten Eidotter dargestellt. Eieröl.

**Klauenfett.** *Azungia pedum Tauri.* Wird aus frischen Ochsen- und Hammelfüssen erhalten. Ein viel Oelsäure- und wenig Stearinsäureglycerid enthaltendes Oel, welches nicht leicht ranzig wird und sich auch nicht leicht verdickt. Es ist hellgelb und dünnflüssig und wird als Schmiere für Uhren- und Maschinentheile benutzt. Klauenfett.

**Fischthran.** Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fette der grossen Seethiere, Walfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Es ist meist sehr gemengt und enthält unter anderen Glyceriden Valeriansäureglycerid, von dem sein übler Geruch herzurühren scheint. Es wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife und als Schmiermittel in der Loh- und Weissgerberei angewendet. Fischthran.

**Leberthran.** *Oleum Jecoris Aselli.* Dieses in neuerer Zeit als Arzneimittel vielfach angewendete thierische Oel wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten (*Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Pollachius*, *Gadus Morrhu*, auch wohl aus Rajaarten) hauptsächlich in Norwegen und Newfoundland bereitet, der weisse: durch freiwilliges Ausfliessen des Oeles aus den aufeinander gehäuften Fischlebern, die braunen Sorten: durch künstliches Auspressen und Anskochen. Hell- bis röthlichgelbes, dickliches Oel von fischthranartigem Geruch und mildem Geschmack. Enthält hauptsächlich Oelsäureglycerid, ausserdem andere Glyceride zum Theil flüchtiger Fettsäuren, Gallenbestandtheile und sehr geringe Mengen von Brom und Jod. Auch phosphorsaurer Kalk ist darin enthalten. Der Jodgehalt unverfälschten Oeles übersteigt kaum 0,05 Proc. Leberthran.

## Wichtigere Zersetzungen der Fette.

### Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 368 näher auseinandergesetzt wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die zusammengesetzten Aetherarten ein- und zweiatomiger Alkohole; sie zerfallen dabei in Salze der in den Glyceriden enthaltenen Säuren und in Glycerin. So giebt Palmitin und Kali palmitinsaures Kali und Glycerin, Stearin und Natron stearinsaures Natron und Glycerin, Olein und Bleioxyd ölsaures Bleioxyd und Glycerin u. s. w. Seifen und Pflaster.

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Basen keine anderen Producte liefern, wie Glycerin und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Rindstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin und ein Gemenge von stearinsäurem, palmitinsäurem und ölsäurem Natron.

Beim Kochen der Fette mit Kali- oder Natronlauge findet stets eine solche Zersetzung statt. Die Fette lösen sich dabei auf und es ist nun in der Lösung kein unzersetztes Fett mehr enthalten, sondern Glycerin und die Kali- oder Natronsalze der in den Fetten enthaltenen Säuren.

Die Zersetzung der Fette durch kaustische Alkalien nennt man ihre **Verseifung**.

Die gewöhnlichen Seifen aber sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze der in den verseiften Fetten enthaltenen Säuren.

Wendet man zur Zersetzung der Fette statt kaustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin und ein Gemenge von Bleioxydsalzen der in den Fetten enthaltenen Säuren, welches etwas unzersetztes Fett enthält und in der Wärme weich und knetbar ist. Derartige Gemenge nennt man **Bleipflaster** (*Emplastra plumbea*).

Je nach der Anwendung von Kali und Natron zur Verseifung der Fette unterscheidet man Kali- und Natron- oder Sodaseifen, je nach ihrer Consistenz harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Die Natronseifen oder Kernseifen sind im Allgemeinen härter als die Kaliseifen oder Schmierseifen; die Seifen sind ferner in der Regel um so weicher, je mehr ölsäure, um so härter, je mehr stearinsäure Alkalien sie enthalten.

Die Natronseifen, die durch Aussalzen (s. unten) erhalten werden, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben den fettsauren Natronsalzen nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kali- oder Schmierseifen dagegen enthalten ausser den Kalisalzen auch noch Glycerin und überschüssiges Kali beigemengt.

Man bereitet die Seifen, indem man die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kocht, bis vollständige Zersetzung und vollständige Lösung eingetreten ist und nun die Lösung, wenn Kali angewendet wurde, eindampft, wobei als Rückstand die sogenannte Schmierseife erhalten wird, oder indem man aus der Lösung die Seife durch Zusatz von Kochsalz ausscheidet. Hatte man Kalilauge zur Verseifung angewendet, so wird durch das Aussalzen: den Zusatz von Kochsalz, eine Umsetzung der Kaliseife in Natronseife und Chlorkalium bewirkt.

In den südeuropäischen Ländern, besonders im südlichen Frankreich, wo Marseille Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation ist, benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und

Verseifung ist Zersetzung der Fette durch Alkalien.

Seifen sind Gemenge von Kali- oder Natronsalzen der fetten Säuren.

Pflaster, Gemenge von Bleioxydsalzen der fetten Säuren.

Kali- und Natronseifen.

Harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Bereitung der Seifen.

Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Allgemeine Eigenschaften der Seifen.  
Wenn nicht absichtlich gefärbt, sind die Seifen weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an und lösen sich in Alkohol und Wasser vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend. Durch viel Wasser werden sie in saure sich niederschlagende Salze und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalien scheiden die Seifen aus ihren Lösungen wieder aus (Aussalzen). Durch Bittererdesalze, Kalksalze oder hartes Wasser (solches, welches viel Kalksalze enthält) entstehen in den Seifenlösungen weisse Niederschläge: Verbindungen der Kalk- oder der Bittererde mit den fetten Säuren und darauf gründet sich die in den Haushaltungen wohlbekanntes Thatsache, dass sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht auf der Zersetzung der Seifen durch Wasser, indem das dabei freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht wegnimmt und andererseits die sich abscheidenden sauren fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen.

Die gewöhnlichsten Arten der Seifen sind folgende:

Gewöhnliche harte Talg- oder Hausseife. Wird durch Verseifen von Rindstalg mit Kalilauge, Aussalzen mit Kochsalz und Formen erhalten.

Arten der Seifen.

Hausseife.

Baumölseife (Marseiller, venetianische Seife). Man verwendet dazu Baum- oder Olivenöl, zu welchem man gewöhnlich noch etwas Mohnöl setzt und Natron.

Baumölseife.

Cocosnussölsodaseife. Aus Cocosnussöl und Talg mit starker Natronlauge dargestellt. Diese Seife enthält Glycerin und freies Alkali.

Cocosnussölsodaseife.

Palmölseife. Aehnlich wie die vorige. Aus Palmöl unter Zusatz von etwas Harz (Colophonium) mittelst Natronlauge gewonnen.

Palmölseife.

Schmierseifen. Gallertartige aus der Luft Wasser anziehende Seifen, die durch Kochen von Hanföl, Rüböl, Leinöl und Mohnöl mit Kalilauge dargestellt werden. Sie bestehen im Wesentlichen aus ölsaurem Kali mit beigemengtem Kali und Glycerin.

Schmierseifen.

Die medicinisch angewandten Seifen sind:

Medicinische Seife. *Sapo medicatus*. Aus Natronlauge und Olivenöl und Aussalzen mit Kochsalz dargestellt. Vorzugsweise aus ölsaurem Natron bestehend.

Medicinische Seife.

Guajakseife. *Sapo guajacinus*. Durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von medicinischer Seife und Guajakharz dargestellt. Dunkelgrünlich-braune, spröde Masse.

Guajakseife.

Jalappenseife. *Sapo jalappinus*. Aus Jalappenharz wie die obige bereitet.

Jalappenseife.

Grüne Schmierseife. *Sapo viridis*. Aus Hanföl und Kalilauge bereitet. Wird als Mittel gegen die Krätzmilbe angewandt.

Grüne Schmierseife.

Der sogenannte *Balsamum Opodeldoc*, *Linimentum saponato-camphora-* Opodeldoc.

### 390 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.

*tum*, ist eine mit Campher, Rosmarinöl und Ammoniak versetzte alkoholische Seifenlösung.

**Linimentum volatile.** Das *Linimentum volatile* oder *ammoniatum*, durch Zusammenschütteln von Ammoniakliquor und Olivenöl erhalten, ist keine eigentliche Seife.

Die feinen Toilettenseifen erhalten gewöhnlich färbende oder wohlriechende Zusätze (ätherische Oele).

**Pflaster.** Unter Pflastern versteht man im Allgemeinen die Bleioxydsalze der in den Fetten enthaltenen fetten Säuren, doch werden einerseits die Verbindungen dieser Säuren mit anderen schweren Metalloxyden, welche man erhält, wenn man Seifenlösungen mit Metalllösungen fällt, ebenfalls Pflaster genannt und andererseits giebt es pharmaceutische Präparate, die den Namen Pflaster, *Emplastra*, führen, ohne es im erörterten chemischen Sinne zu sein.

**Bleiglätte-pflaster.** Der Hauptbestandtheil sehr vieler officineller Pflaster ist das Bleiglättepflaster: *Emplastrum Lithargyri simplex*, welches man durch Kochen von Olivenöl und Wasser mit Bleiglätte bereitet und welches daher in der That ein Pflaster auch im chemischen Sinne darstellt; dagegen sind das englische Pflaster, das Cantharidenpflaster, das Seifenpflaster u. a. keine Pflaster im chemischen Sinne.

## Veränderungen der Fette an der Luft.

### Ranzigwerden der Fette.

**Ranzigwerden der Fette.**

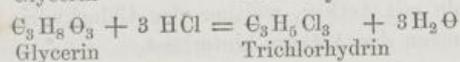
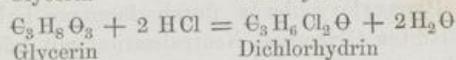
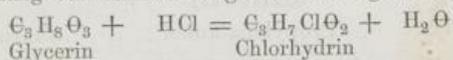
An der Luft nehmen die Fette allmählich Sauerstoff auf und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweiss, Schleim und anderen fremdartigen Materien, die sie aus den Substanzen, woraus sie erhalten werden, aufgenommen haben, wird die ranzige Zersetzung der Fette erfahrungsgemäss beschleunigt, ohne dass es entschieden wäre, ob diese Materien nur als Sauerstoff-Ueberträger, oder als Fermente wirken. Die Zersetzung der Fette selbst, welche man Ranzigwerden nennt, ist überhaupt noch nicht genau studirt, man weiss nur, dass dabei das Glycerin zuerst angegriffen und zu flüchtigen Fettsäuren oxydirt wird, sowie dass aus den freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe  $C_n H_{2n} O_2$  bilden. Wenn Oele der Luft in sehr feinvertheiltem Zustande dargeboten werden, so kann die Sauerstoffaufnahme so rasch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert.

Durch Schütteln der Fette mit heissem Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Zustand wieder benehmen.

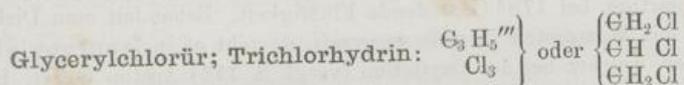
## Haloidäther des Glycerins.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 1, 2 und 3 Mol. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als wahre Haloidäther, theils als Oxychlorüre, -bromüre und -jodüre aufzufassen (Chlorhydrine). Glycerin  
und Wasser-  
stoffsäuren.

Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:

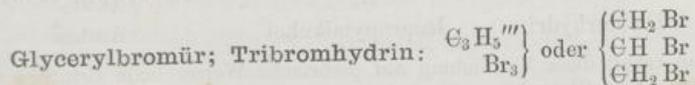


Wenngleich ihre Bildung der der Glyceride analog erscheint, so lassen sie sich doch nicht ganz so auffassen. Ihr Bau wird durch die Anwendung der neueren Theorie am besten klargelegt.



Bei 155° C. siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit. Glyceryl-  
chlorür.  
Durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser geht es in Glycerin über.

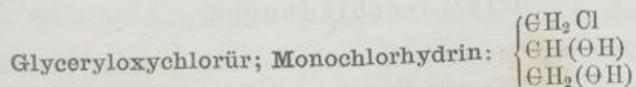
Wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin erhalten.



Schwere, schwach rauchende, ölige Flüssigkeit, welche von Wasser langsam zersetzt wird. Siedet bei 175° bis 180° C. Beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser liefert es ebenso wie die obige Verbindung Glycerin. Glyceryl-  
bromür.

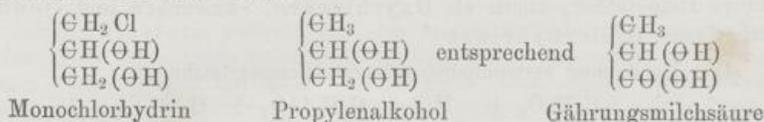
Wird am leichtesten durch Behandlung von Dibromhydrin oder Epibromhydrin mit Bromphosphor dargestellt.

Behandelt man Allyljodür mit Brom, so erhält man eine dem Glycerylbromür isomere Flüssigkeit (Allyltribromid), welche sich aber mit essigsaurem Silber in eine wirkliche Glycerylverbindung, in Essigsäure-Triglycerid, umsetzt. Es beruht hierauf die künstliche Darstellung des Glycerins (vergl. S. 384).

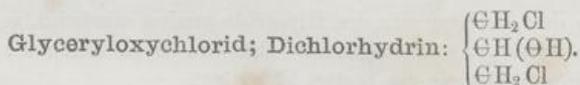


Neutrale, bei 227° C. siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit. Auch Glyceryl-  
oxychlorür.  
in Alkohol und Aether löslich.

Behandelt man Monochlorhydrin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so wird das Chloratom gegen Wasserstoff ausgetauscht und man erhält Propylenalkohol, dieser aber liefert bekanntlich Gährungsmilchsäure. Hieraus ergibt sich für das Monochlorhydrin die oben in der Formel ausgedrückte chemische Structur, zugleich auch für das Glycerin die von uns adoptirte Structurformel:

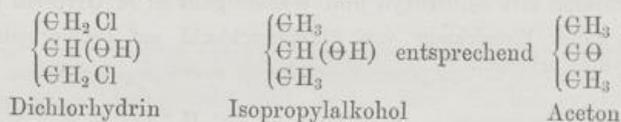


Man erhält Glyceryloxychlorür durch längeres Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Glycerins, Neutralisation mit kohlensaurem Natron und Schütteln mit Aether, welcher das Chlorhydrin aufnimmt und nach dem Verdunsten des Aethers hinterlässt.



Glyceryloxychlorid.

Oelartige, bei 178° C. siedende Flüssigkeit. Behandelt man Dichlorhydrin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so geht es in Isopropylalkohol über, welcher bei der Oxydation (vergl. S. 175) Aceton liefert. Hieraus ergibt sich ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Structurformeln des Dichlorhydrins und des Glycerins:



Man erhält diese Verbindung auf mehrfache Weise: beim Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und rauchender Salzsäure durch längere Zeit auf 100° C., bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin, sowie bei der Behandlung des letzteren mit Chlorschwefel.

Brom- und Jodhydrine.

Aehnliche Verbindungen geben Brom- und Jodwasserstoffsäure (Brom- und Jodhydrine). Die Bromhydrine erhält man durch Behandlung des Glycerins mit Bromphosphor.

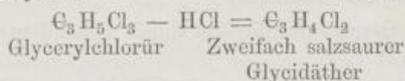
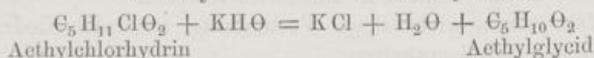
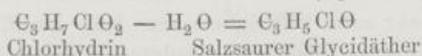
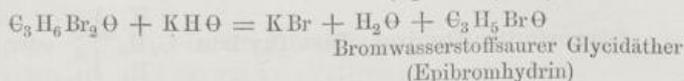
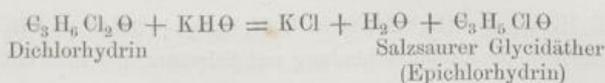
Gemischte Chlorhydrine.

Es sind endlich noch Verbindungen dargestellt, in welchen der Wasserstoff der Chlorhydrine durch Radicale organischer Säuren und das Chlor zum Theil durch Brom ersetzt ist.

### Glycidverbindungen.

Glycidverbindungen.

Die Chlor- und Bromhydrine verlieren unter gewissen Umständen Wasser, Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure und gehen dadurch in eigenthümliche ätherartige Verbindungen über, die den Namen Glycide oder Glycidäther führen. Z. B.:



Sämmtliche Glycide besitzen die charakteristische Eigenschaft, sich direct mit Wasser, Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure zu vereinigen und dadurch wieder in die ursprünglichen Glycerylverbindungen überzugehen.

Ueber die rationelle Formel, d. h. über die Constitution der Glycidverbindungen ist noch keine Uebereinstimmung erzielt.

Verschiedene Ansichten über ihre Constitution.

Eine hierher gehörige Verbindung ist:

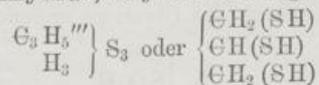
**Salzsaurer Glycidäther (Epichlorhydrin),**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ . Leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Siedet bei  $118^\circ\text{C}$ . Mit Wasser erhitzt, verwandelt es sich in Chlorhydrin:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$ ; mit Salzsäure erhitzt, giebt es Dichlorhydrin:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} + \text{HCl} = \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ . Phosphorchlorid verwandelt es in Glycerylchlorür.

Salzsaurer Glycidäther.

Wird am leichtesten durch Destillation von Dichlorhydrin mit concentrirter Kalilauge erhalten.

### Sulfoderivate und Sulfonsäuren des Glycerins.

#### Glycerintrisulfhydrat; Glycerinmercaptan; Trisulfhydrin:



Farblose, unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,39 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

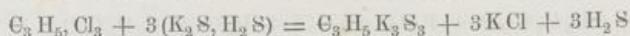
Glycerinmercaptan.

Mit Metallen giebt es den Mercaptiden analoge Niederschläge, in welchen die 3 Atome typischen Wasserstoffs durch Metalle ersetzt sind.

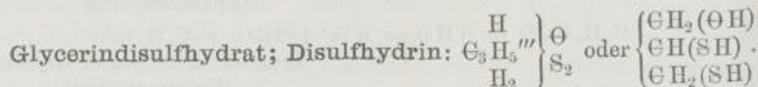
Ihre allgemeine Formel ist demnach  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5''' \\ \text{M}_3 \end{array} \right\} \text{S}_3$ . Es sind amorphe, zum Theil gefärbte Niederschläge.

Man erhält das Glyceryltrisulfhydrat durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (in alkoholischer Lösung) auf Glycerylchlorür (Trichlorhydrin):

394 Mehratomige Alkohole und ihnen correspondirende Säuren.



Man zerlegt die Kaliumverbindung mit Salzsäure und fällt mit Wasser.

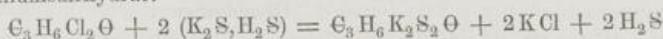


Glyceridi-  
sulphhydrat.

Farblose, sehr zähe Flüssigkeit von 1,34 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

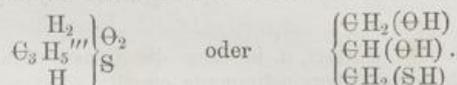
Mit Metallsalzen giebt diese Verbindung amorphe Niederschläge, welche 2 Atome Metall enthalten.

Man erhält das Glyceriddisulphhydrat durch Behandlung des Dichlorhydrins mit Kaliumsulfhydrat:



und Zersetzung der Kaliumverbindung durch Salzsäure.

**Glycerinmonosulphhydrat; Sulphydrin:**

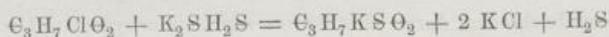


Glycerin-  
monosulph-  
hydrat.

Farblose, zähe Flüssigkeit von 1,29 specif. Gewicht, von namentlich in der Wärme unangenehmem Geruch, wenig löslich in Wasser, nicht in Aether, leicht löslich in Weingeist.

Mit den Metallsalzen bildet es in Wasser meist unlösliche Niederschläge, die 1 Atom Metall enthalten.

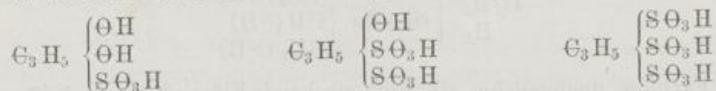
Man erhält das Glycerinmonosulphhydrat in analoger Weise wie die beiden obigen Verbindungen durch Behandlung von Chlorhydrin mit Kaliumsulfhydrat:



Wie man aus dem Verhalten der Sulphydrate des Glycerins gegen Metalle ersieht, ist nur der dem Schwefelwasserstofftypus zugehörige Wasserstoff durch Metalle leicht vertretbar, mit dem Eintritt je eines Schwefelatoms wird immer auch ein Atom H durch Metalle vertretbar.

**Glycerinsulfonsäuren.**

Es sind drei Sulfonsäuren des Glycerins angenommen, nämlich:



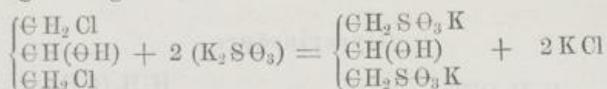
Glycerinmonosulfonsäure    Glycerindisulfonsäure    Glycerintrisulfonsäure

Von diesen Säuren sind nur die beiden ersten genauer bekannt.

Glycerin-  
monosul-  
fonsäure.

Die Glycerinmonosulfonsäure erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerinmonosulphhydrat, wobei die Gruppe (SH) durch Oxydation in  $S\Theta_2(\Theta H)$  übergeht. Sie stellt einen zerfließlichen stark sauren Syrup dar und ist einbasisch. Ihre Salze sind in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Glycerindisulfonsäure dagegen erhält man leicht bei der Einwirkung von Dichlorhydrin auf neutrales schwefligsaures Kalium, nach der Formelgleichung:



Dichlorhydrin    Schwefligsaures Kalium    Glycerindisulfonsaures Kalium    Chlorkalium

Aus dem Bleisalze der Säure erhält man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure als einen unkrystallisirbaren Syrup; sie ist eine starke zweibasische Säure, welche schön krystallisirende Salze liefert. Sie wird weder von Salpetersäure, noch von Kalilauge angegriffen, zerfällt aber beim Erhitzen mit Aetzalkali in Glycerin und schwefligsaures Kalium.

Glycerintrisulfonsäure bildet sich in analoger Weise bei der Behandlung von Trichlorhydrin (Glycerylchlorür) mit schwefligsaurem Kalium, ist aber noch nicht näher studirt.

Ammoniakderivate des Glycerins sind zwar einige angenommen, aber kaum näher gekannt. Wir übergehen sie daher.

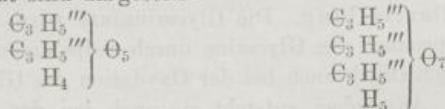
### Polyglycerylalkohole.

So wie das Aethylen ist auch das Glyceryl als mehratomiges Alkoholradical durch die Eigenschaft charakterisirt, sich in Verbindungen anzuhäufen und den Polyäthylenalkoholen entsprechende Verbindungen zu liefern.

Bekanntlich erhält man die Polyäthylenalkohole durch directe Vereinigung von Aethylenalkohol und Aethylenoxyd, so wie auch beim Erwärmen von Aethylenalkohol mit bromwasserstoffsäurem Aethylenäther (Aethylenoxydbromür).

Die Polyglycerylalkohole erhält man in analoger Weise bei der Behandlung von Glycerin mit Monochlorhydrin (Glyceryloxychlorür). Sie entstehen übrigens auch beim Erhitzen des Glycerins allein bis zur beginnenden Zersetzung.

Bis jetzt sind dargestellt:



Diglycerylalkohol

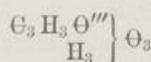
Triglycerylalkohol

Es sind syrupdicke, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leichter lösliche Flüssigkeiten. Sie destilliren im luftverdünnten Raume unzersetzt.

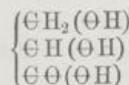
Auch Aetherarten und Chlorhydrine dieser Polyglycerylalkohole sind dargestellt.

Dem Glycerylalkohol entspricht eine einzige Säure, die

Glycerinsäure.

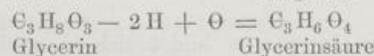
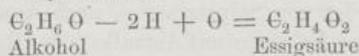


Typenformel.



Structurformel.

Die Glycerinsäure steht zum Glycerin in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol:



Sie entsteht in der That aus dem Glycerin und ist die demselben entsprechende Säure.

Glycerin-  
säure.

Die Glycerinsäure stellt eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit dar, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt kohlen-saure Salze unter Aufbrausen und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Mit Wasser und Alkohol mischt sie sich in allen Verhältnissen. Bis auf 140° C. erhitzt, verwandelt sie sich in eine bräunliche, gummiähnliche Masse. Noch stärker erhitzt, liefert sie Brenztrauben- und Brenzweinsäure.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt die Glycerinsäure in Essigsäure und Ameisensäure.

Wird sie aber mit concentrirter Kalilauge gekocht, so liefert sie Milchsäure, Oxalsäure und Ameisensäure.

Durch die Einwirkung von Jodphosphor entsteht daraus Jodpropionsäure. Phosphoroxychlorid erzeugt Monochlorpropionsäure.

Die Glycerinsäure ist, wie obige Structurformel zeigt, dreiatomig aber einbasisch. Sie liefert mit 1 Atom Metall neutrale Salze, deren

allgemeine Formel daher  $\left. \begin{array}{c} \text{h}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_3\text{O}''' \\ \text{M} \end{array} \right\} \Theta_3$  ist.

Ihre Salze sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.

Darstellung.

**Bildung und Darstellung.** Die Glycerinsäure wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten und bildet sich wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins vermittelst Platinmohr. Ausserdem entsteht sie auch bei der freiwilligen Zersetzung des Salpetersäure-Glycerinäthers (Nitroglycerins).

Eine

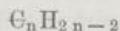
stellt n  
werthi  
folgend

Es  
vier si  
manche  
vierw  
mense  
Be  
durch  
bromi  
dern v  
den zu

W  
stoffe:

## Vieratomige und polyatomige Alkohole.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel:

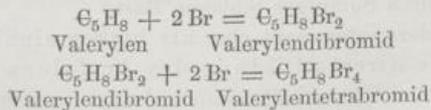


stellt ungesättigte Moleküle dar, die nach gewissen Reactionen vierwerthig erscheinen und vieratomige Alkohole liefern könnten. Es sind folgende:

Acetylen	$C_2 H_2$
Allylen	$C_3 H_4$
Crotonylen	$C_4 H_6$
Valerylen	$C_5 H_8$
Hexoylen	$C_6 H_{10}$
Oenanthyliden	$C_7 H_{12}$
Capryliden	$C_8 H_{14}$
Rutylen	$C_{10} H_{18}$
Benylen	$C_{15} H_{28}$

Es sind Gase oder sehr flüchtige Flüssigkeiten und nur die ersten vier sind näher gekannt. Man kennt sie im freien Zustande und in manchen Verbindungen, aber ihre Alkohole sind nicht bekannt. Einen vierwerthigen Alkohol: den Erythrit, dessen Radical  $C_4 H_6$  die Zusammensetzung des Crotonylens besitzt, werden wir unten beschreiben.

Behandelt man diese Kohlenwasserstoffe mit Brom, so nehmen sie durch einfache Addition 2 At. Brom auf und verwandeln sich in Dibromide. Diese aber stellen noch keine gesättigten Moleküle dar, sondern vermögen sich mit noch weiteren zwei Atomen Brom zu Tetrabromiden zu vereinigen, z. B.:



Wir besprechen hier nur die genauer studirten dieser Kohlenwasserstoffe:

Acetylen:  $C_2H_2''$ ).

Acetylen.

Farbloses, widrig riechendes Gas von 0,92 specif. Gew., nicht coërcibel, ziemlich löslich in Wasser, entzündet mit leuchtender russender Flamme brennend. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wird es unter Abscheidung eines rothen Niederschlages aufgenommen, der beim Erwärmen auf  $120^{\circ}C$ . explodirt und, mit Salzsäure übergossen, reines Acetylen gas entwickelt. Auch mit ammoniakalischer Silberlösung giebt es einen weissen, beim Erwärmen explodirenden Niederschlag. Diese Niederschläge sind Metallverbindungen von eigenthümlicher Zusammensetzung.

Eigenthümliche Metallverbindungen.

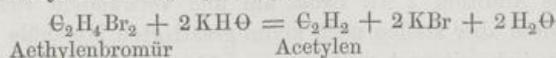
Die Kupferverbindung: Cuproacetyloxyd besitzt die Formel  $(C_2H_2Cu_2)_{\theta}$ , die Silberverbindung: Argentacetyloxyd die Formel  $(C_2H_2Ag_2)_{\theta}$ . Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoffgas und es entstehen die Verbindungen  $C_2HK$  und  $C_2K_2$ , schwarze Pulver, welche sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung in Acetylen und Kalihydrat umsetzen.

Mit Chlor gemischt und dem Lichte ausgesetzt, explodirt das Acetylen unter Abscheidung von Kohle; unter gewissen Bedingungen aber vereinigt es sich damit zu einer öligen Flüssigkeit  $\left. \begin{matrix} C_2H_2'' \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$ . Auch mit Brom verbindet es sich zu Acetylendi- und Acetylentetrabromid:  $C_2H_2Br_2$  und  $C_2H_2Br_4$ , mit Jod giebt es festes, farbloses Acetylenjodid:  $C_2H_2J_2$ .

Concentrirte Schwefelsäure löst das Acetylen auf unter Bildung von Acetylen Schwefelsäure, welche mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz liefert. Wird die Acetylen Schwefelsäure mit Wasser gekocht, so destillirt eine flüchtige Flüssigkeit von reizendem Geruch. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht das Acetylen in Aethylen über:  $C_2H_2 + 2H = C_2H_4$ .

Bildung.

Die Bildungsweisen des Acetylens sind mannigfache. Acetylen bildet sich, wenn zahlreiche organische Verbindungen, wie Aether, Alkohol, Aldehyd, Chloroform, Methylhydrür, Aethylen, einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden und wenn Kohlenstoffcalcium mit Wasser zusammengebracht wird. Man erhält es ferner bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Aethylenbromür,  $C_2H_4Br_2$ , oder auch auf Monobromäthylenbromür,  $C_2H_3Br, Br_2$ :



Acetylen bildet sich auch, wenn man kräftige Funken eines Inductionsapparates durch Sumpfgas schlagen lässt.

Kann direct aus Kohle und Wasserstoffgas dargestellt werden.

Ganz besonders interessant aber als bisher einziges derartiges Beispiel ist die directe Bildung des Acetylens aus Kohle und Wasserstoffgas. Man erhält nämlich Acetylen, wenn der elektrische Flammbogen aus Gaskohlespitzen im Wasserstoffgase erzeugt wird. Im Leuchtgas sind stets geringe Mengen von Acetylen enthalten.

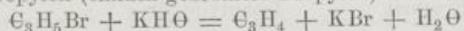
Allylen:  $C_3H_4$ '').

Farbloses Gas von unangenehmem Geruch, brennt mit russender Flamme, erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zeisig-gelben Niederschlag, der beim Erhitzen detonirt und mit Salzsäure behandelt reines Allylen entwickelt. Mit Quecksilberoxydulsalzen giebt das Allylen einen grauen, mit Silberoxydsalzen einen weissen Niederschlag; letzterer explodirt beim Erhitzen mit röthlicher Flamme.

Die Silberverbindung: Allylensilber,  $C_3H_3Ag$ , ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Einleiten von Allylgas in eine ammoniakalische Silbersalpeterlösung bildet.

Das Allylen verbindet sich mit Brom zu Allylendi- und Allylen-tetrabromid,  $C_3H_4Br_2$  und  $C_3H_4Br_4$ . Es sind schwere, bei ziemlich hoher Temperatur siedende Flüssigkeiten.

Man erhält es durch Einwirkung von kochender weingeistiger Kalilösung auf Monobrompropylen (einfach-gebromtes Propylen):



Monobrompropylen Allylen

Auch aus Propylenbromür,  $C_3H_6Br_2$ , erhält man durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung Allylen.

Crotonylen:  $C_4H_6$ '').

Unter  $+15^\circ C.$  bewegliche Flüssigkeit, bei  $+18^\circ C.$  siedend und sich in ein farbloses Gas von stark lauchartigem Geruch verwandelnd. Verbindet sich mit 2 At. Brom zu einer flüssigen bei  $148^\circ C.$  siedenden Flüssigkeit, mit 4 At. Brom zu einem festen Tetrabromid.

Wird in analoger Weise wie das Allylen durch Behandlung von einfach gebromtem Butylen:  $C_4H_7Br$ , mit weingeistiger Kalilösung dargestellt.

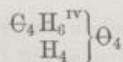
Valerylen:  $C_5H_8$ '').

Sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, wenig löslich darin, von durchdringend lauchartigem Geruch und bei  $+44^\circ$  bis  $+46^\circ C.$  siedend. Wird von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung nicht absorhirt und verbindet sich unter starker Erhitzung mit Brom zu Valerylendi- und Tetrabromid. Ersteres ist flüssig, letzteres fest.

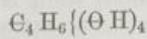
Die Bildungsweise des Valerylens ist der des Crotonylens und Allylens analog.

## Erythrit.

Syn. Erythroglyucin. Erythromannit. Phycit.



Typenformel.



Structurformel.

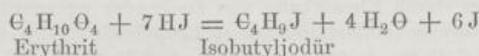
Dieser vieratomige Alkohol stellt grosse, farblose diamantglänzende Krystalle des quadratischen Systems dar, von schwach süßem Geschmack,

beim Erhitzen auf 120° schmelzend, stärker erhitzt sich zersetzend; es bildet sich dabei ein zuckerähnliches Zersetzungsproduct, welches alkalische Kupferoxydlösungen reducirt. In Wasser ist der Erythrit leicht löslich, wenig aber in Alkohol.

Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert er Oxalsäure und Essigsäure unter Wasserstoffgasentwicklung.

Platinmohr führt ihn in verdünnter Lösung in eine der Mannitsäure ähnliche Erythritsäure:  $C_4H_4O(OH)_4$ , über, bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

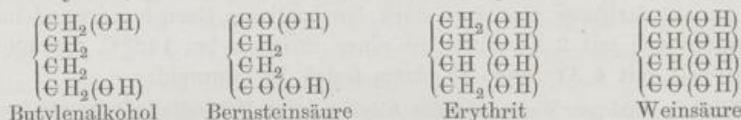
Ganz analog dem Mannit endlich liefert der Erythrit mit organischen Säuren neutrale und saure Aether; mit Salpetersäure liefert er Nitroerythrit und mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die Erythritschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert er Isobutyljodür:



Nitroerythrit.

Nitroerythrit. Salpetersaurer Erythritäther:  $C_4H_6^{IV}(NO_2)_4O_4$ , stellt grosse weisse Krystalle dar, die beim Schlagen mit dem Hammer heftig explodiren.

Ihrer Formel nach steht die Weinsäure in einer ähnlichen Beziehung zum Erythrit, wie die Bernsteinsäure zum Butylenalkohol:

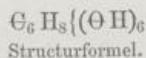
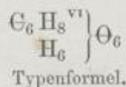


Der Erythrit kommt als oxalsaurer Erythrit in gewissen Flechtenarten vor, namentlich der *Roccella Montagnei* und bildet sich beim Erhitzen der Erythritsäure (s. unten) oder des Pikroerythrits mit Alkalien. Auch in einer Alge: *Protococcus vulgaris*, hat man ihn aufgefunden und als Phycit bezeichnet.

Als sechsatomiger Alkohol muss aufgefasst werden der

### Mannit.

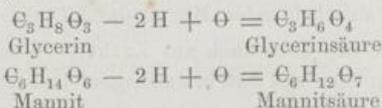
Syn. Mannazucker.



Mannit.

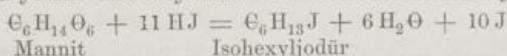
Der Mannit stellt farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind. Seine Lösungen sind optisch unwirksam. Er besitzt einen süßen Geschmack. Wird der Mannit auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er, bei 200° C. verliert er 1 Mol. Wasser und verwandelt sich in Mannitan:  $C_6H_{12}O_5$ ,

eine süß schmeckende, syrupartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche bei längerer Berührung mit Wasser allmählich wieder in Mannit zurückverwandelt wird. In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig. Platinmohr führt ihn in die der Glycerinsäure ähnliche syrupartige Mannitsäure:  $C_6H_{12}O_7$  und einen direct gährungsfähigen, aber optisch-inactiven Zucker über (Mannitose). Die Bildung der Mannitsäure ist jener der Glycerinsäure analog:



Unter dem Einflusse gewisser thierischer Fermente geht der Mannit ebenfalls in gährungsfähigen Zucker über, der dann weiterhin sich in Alkohol und Milchsäure umsetzt.

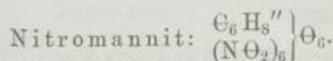
Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in analoger Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit. Es entsteht Isohexyljodür:



Mit concentrirter Schwefelsäure liefert er Mannitschwefelsäure:  $C_6H_{14}S_8O_{15}$ , mit concentrirter Salpetersäure Zuckersäure (s. u.) und Oxalsäure.

Gegen organische Säuren verhält sich der Mannit ähnlich wie Glycerin. Er verbindet sich damit unter Austritt von Wasser zu den Glyceriden entsprechenden Verbindungen. Man erhält sie direct durch Einwirkung der betreffenden Säuren auf Mannit, oder Mannitan bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren. Bei geeigneter Einwirkung zerfallen sie in die Säuren und Mannitan.

Ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure führt Mannit in seinen salpetersauren Aether über: in



Derselbe bildet weisse, seidenglänzende, feine Nadeln, die nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verbrennt er mit schwacher Verpuffung. Durch Schlag dagegen explodirt er mit heftigem Knall.

Nitromannit  
explodirt  
durch  
Schlag.

Man hat den Nitromannit statt des Knallquecksilbers in den Zündhütchen mit Vortheil angewendet. Bei längerem Aufbewahren scheint er sich aber zu zersetzen.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird er in gewöhnlichen Mannit zurückverwandelt. Verhält sich demnach von den Nitroverbindungen verschieden.

Vorkommen. Der Mannit ist am reichlichsten in der Manna Vorkommen. enthalten, dem eingetrockneten Saft der Mannaesche: *Fraxinus ornus*,

der durch Einschnitte in die Rinde dieser Bäume gewonnen wird. Auch in dem freiwillig ausschwitzenden Saft vieler anderer Pflanzen, der Kirsch- und Aepfelbäume, der Lärche, in der Sellerie, in vielen Algen und Schwämmen, im Honigthau mehrerer Pflanzen findet sich Mannit. Die beste Sorte Manna führt den Namen *Manna cannellata*.

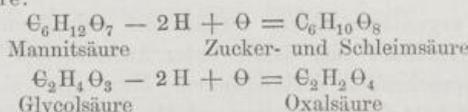
Bildung  
und Dar-  
stellung.

**Bildung und Darstellung.** Die einfachste Art, den Mannit darzustellen, besteht darin, die Manna mit kochendem Alkohol auszuziehen und den beim Erkalten sich ausscheidenden Mannit durch Umkrystallisiren zu reinigen.

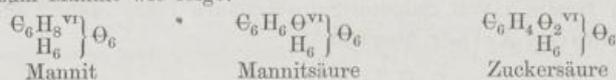
Mannit bildet sich aber auch aus Zucker. Wenn man durch Säuren modificirten Rohrzucker mit Natriumamalgam behandelt, geht er in Mannit über. Bei der sogenannten schleimigen Gährung des Zuckers, sowie bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich immer auch Mannit. Wenn man berücksichtigt, dass der Zucker, um in Mannit überzugehen, 2 At. H aufnehmen muss, so erscheint es nach Obigem bemerkenswerth, dass ebensowohl bei der schleimigen Gährung, wie bei der Milchsäuregährung, sich Wasserstoff entwickelt, sonach Wasserstoff *in statu nascendi* zugegen ist.

Ihren Formeln nach stehen noch zwei Säuren zum Mannit in näherer Beziehung: die isomeren Säuren: Zucker- und Schleimsäure.

Zucker- und Schleimsäure verhalten sich zur Mannitsäure wie die Oxalsäure zur Glycolsäure:



Zuckersäure erhält man in der That durch Oxydation des Mannits mit Salpetersäure und die typischen Formeln dieser Säuren gestalten sich im Verhältniss zum Mannit wie folgt:



Ebenfalls zu polyatomigen Alkoholen zählend und dem Mannit jedenfalls sehr nahe verwandt erscheinen:

Dulcīt.

**Dulcīt (Dulcin, Melampyrin):**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Dieser dem Mannit isomere Körper ist im Kraut von *Melampyrum nemorosum*, in *Scrofularia nodosa*, in *Rhinanthus crista galli*, wahrscheinlich auch in *Evonymus europaeus* und in einer aus Madagascar stammenden unbekanntem Mannaart enthalten.

Der Dulcīt (Dulcose) bildet grössere Krystalle des monoklinoëdrischen Systems, die schwach süß schmecken, bei 190° C. schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Vom Mannit unterscheidet er sich durch die Form der Krystalle und beinahe vollständige Unlöslichkeit in siedendem Alkohol. Im Uebrigen kommen seine Eigenschaften mit denen des Mannits überein, mit dem er, wie obige Formel zeigt, auch gleich zusammengesetzt ist. Bei der Oxydation mit Salpetersäure

dagegen liefert er nicht Zuckersäure und Oxalsäure, sondern Schleimsäure und etwas Traubensäure. Gegen Jodwasserstoff verhält er sich wie der Mannit.

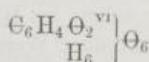
**Quercit:**  $C_6H_{12}O_5$ , ist ein aus den Eicheln dargestellter, süß Quercit. schmeckender, mannitähnlicher Stoff. Er krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten Prismen, schmilzt bei  $235^\circ C.$  und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure liefert er nur Oxalsäure, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eine detonirende Nitroverbindung, die aber nicht krystallisirbar ist; in seinen übrigen Eigenschaften gleicht er dem Mannit, von dem er sich, wie das mit ihm isomere Mannitan und die unten folgende Verbindung durch  $-H_2O$  in der Zusammensetzung unterscheidet.

**Pinit:**  $C_6H_{12}O_5$ , ist dem Quercit isomer und wird aus einer in Ca- Pinit. lifornien vorkommenden Pinusart, *Pinus Lambertiana*, gewonnen. Er krystallisirt in harten warzigen Krystallgruppen; schmeckt fast so süß wie Rohrzucker, löst sich leicht in Wasser, aber fast nicht in absolutem Alkohol und seine Lösungen drehen die Polarisationssebene nach rechts. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt er auch nach Behandlung mit verdünnten Säuren nicht und ist nicht gährungsfähig.

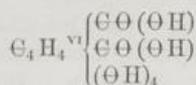
Zu den polyatomigen Alkoholen gehören wahrscheinlich noch die Kohlehydrate und Glucoside. Allein unsere Kenntnisse darüber sind noch zu mangelhaft, um diese Stoffe ins System einreihen zu können. Wir werden sie weiter unten collectiv abhandeln.

Zu den polyatomigen Alkoholen stehen in näherer Beziehung zwei isomere Säuren: die Zucker- und Schleimsäure, die wir aus diesem Grunde hier anschliessen.

## Schleimsäure.

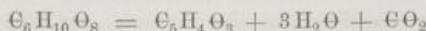


Typenformel.



Structurformel.

Weisse, sich sandig anfühlende mikroskopische Krystalle, schwer Schleim- löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol. Con- säure. centrirt Salpetersäure verwandelt sie in Kohlensäure und Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure, der trockenen Destillation unterworfen, geht sie in Pyroschleimsäure:  $C_6H_4O_3$  und Kohlensäure über:



Schleimsäure Pyroschleimsäure

Die Schleimsäure ist sechsatomig und zweibasisch.

Die bis nun dargestellten schleimsauren Salze sind meist neutrale, sie lösen sich nicht, oder nur schwierig in Wasser.

Auch einige Aether und Aethersäuren der Schleimsäure hat man dargestellt. Sie bieten kein besonderes Interesse dar, wohl aber ist theoretisch-wichtig der Tetracetylschleimsäure-Aethyläther:

Tetracetyl-  
schleim-  
säureäthyl-  
äther.

$(C_2H_3O')_4$   
 $C_6H_4O_2$   
 $(C_2H_5O)_2$  }  $O_6$ , farblose, stark glasglänzende Krystalle, bei 177° C. schmelzend und unzersetzt sublimirbar, leicht löslich in kochendem Alkohol.

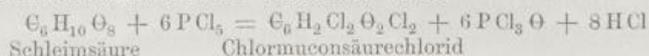
Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Chloracetyl auf Schleimsäureäthyläther. Sie liefert einen Beweis für die sechsatomige Natur der Säure.

Vorkom-  
men.

Die Schleimsäure ist in der Natur fertig gebildet nicht nachgewiesen, sie bildet sich beim Kochen des Milchzuckers, Gummis und Pflanzenschleims (daher der Name) mit Salpetersäure, wobei auch Weinsäure gebildet wird.

Von sonstigen Derivaten der Schleimsäure ist nur das Amid dargestellt.

Behandelt man Schleimsäure mit Phosphorchlorid, so erhält man eine krystallisirbare chlorhaltige Verbindung:  $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$ , welche als Chlormuconsäurechlorid bezeichnet wird:



Durch Kochen mit Wasser verwandelt sich dieses Chlorid in Chlormuconsäure:  $C_6H_4Cl_2O_4$  und Salzsäure. Durch Behandlung mit Wasserstoff wird ihr das Chlor entzogen, aber für die 2 Atome Chlor treten 4 Atome Wasserstoff ein und man erhält die

Mucon-  
säure.

Muconsäure:  $C_6H_8O_4$ , weisse, bei 195° schmelzende blättrige Krystalle, leicht in Weingeist, schwierig in Aether und kaltem Wasser löslich. Die Säure ist zweibasisch, ihre Salze krystallisiren aber nicht.

#### Pyroschleimsäure: $C_5H_4O_2$ .

Pyro-  
schleim-  
säure.

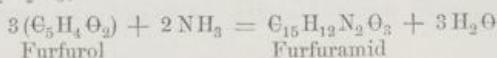
Lange, weisse, bei 134° C. schmelzende, aber schon bei 100° C. sublimirende Nadeln, leicht löslich in kochendem Wasser oder Weingeist. Die Säure ist einbasisch. Bildet sich bei der trockenen Destillation der Schleimsäure und bei der Behandlung von Furfurol mit Silberoxyd.

Furfurol.

Furfurol (Aldehyd der Pyroschleimsäure):  $C_5H_4O_2$ . Man erhält das Furfurol (auch künstliches Ameisenöl genannt) durch Destillation von Mehl, Kleie, Sägespännen, Leinölkuchen und anderer Stoffe mehr mit verdünnter Schwefelsäure. Man sättigt das Destillat mit Kali, und rectificirt, wobei mit dem Wasser Oeltropfen übergehen, die durch Chlorcalcium entwässert werden.

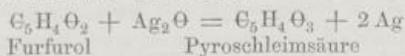
So erhalten ist das Furfurol eine farblose, am Lichte sich bald gelb und braun färbende Flüssigkeit von 1,165 specif. Gewicht, bei 163° C. siedend. Das Furfurol riecht zimmtähnlich, färbt die Haut stark gelb, und löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol und Aether aber sehr leicht.

In Berührung mit Ammoniak verwandelt es sich sofort in Furfuramid:  $C_{15}H_{12}N_2O_3$ .



welches durch Salzsäure sich wieder in Furfurol und Ammoniak spaltet, durch Kochen mit Kali aber in die isomere Base Furfurin übergeht. Das Furfurin bildet farblose, kleine Prismen, ist geschmack- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 100° C., reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze. Es scheint eine Nitrilbase zu sein. Furfurin.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen, beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser wird es in Pyroschleimsäure verwandelt:



Bei der Behandlung mit Schwefelammonium nimmt das Furfurol 1 At. Schwefel auf, unter Austritt von 1 At. Sauerstoff und geht in Thiofurfurol,  $C_5H_4OS$ , über, welches als weisses krystallinisches Pulver niederfällt. Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es in Schwefelkohlenstoff und in einen krystallisirbaren Körper von der Formel  $C_9H_8O_2$ . Thiofurfurol.

Mit dem Furfurol wahrscheinlich identisch ist das durch Destillation mehrerer Fucusarten mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Fucusol. Fucusol.

### Zuckersäure.

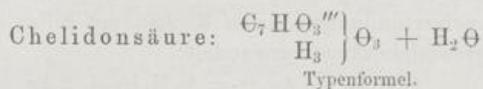
Der Schleimsäure isomer. Spröde, amorphe, farblose Masse, zerfließlich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Lösung lenkt (wenn die Säure aus Rohrzucker dargestellt wurde) den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Färbt sich auf 100° C. erhitzt braun, reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung und aus Goldlösung Metall und ist überhaupt sehr leicht zersetzbar. Zuckersäure.

Mit Kalihydrat erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure, Salpetersäure verwandelt sie zuerst in Weinsäure, dann in Oxalsäure.

Die Zuckersäure ist zweibasisch und bildet mit 1 und 2 At. Metall saure und neutrale zum Theil krystallisirbare Salze; mit Blei liefert sie aber auch ein Salz mit 3 At. Blei  $Pb'' = 6$  At. Wasserstoff, wonach sie ebenfalls sechsatomig erscheint. Auch der Aethyläther und ein Amid sind dargestellt.

Die Zuckersäure bildet sich beim Erhitzen von Rohrzucker, Milchzucker, Stärkemehl, Mannit und anderen ähnlichen Stoffen mit Salpetersäure.

## Bisher isolirt stehende mehratomige Säuren.



Chelidon-  
säure.

Farblose Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verwitternd, bei 100° C. ihr Krystallwasser vollständig verlierend. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure in noch nicht näher studirte Producte, worunter eine Säure. Die Chelidonsäure schmeckt und reagirt sauer und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung auf.

Chelidon-  
säure  
Salze.

Die Chelidonsäure ist dreibasisch, sie bildet daher drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind farblos, wenn die Base ungefärbt ist, meist krystallisirbar und in Wasser löslich, die neutralen gelb, amorph oder krystallisirt, die löslichen färben das Wasser sehr intensiv.

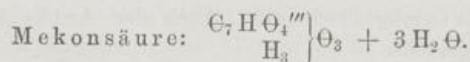
Vorkom-  
men und  
Darstellung.

Vorkommen und Darstellung. Die Chelidonsäure kommt in Verbindung mit Kalk und organischen Basen und neben Aepfelsäure in allen Organen von *Chelidonium majus* vor.

Sie wird aus dem Saft der blühenden Pflanze gewonnen, indem man selben nach Abscheidung des Albumins mit einem Bleisalz ausfällt, das gefällte chelidonsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das saure Filtrat mit Kreide sättigt, die Lösung des chelidonsauren Kalks zur Krystallisation verdunstet und das Kalksalz durch Salpetersäure zerlegt.

Neben der Chelidonsäure findet sich in *Chelidonium majus* zuweilen eine andere sublimirbare und krystallisirbare Säure: die Chelidoninsäure. Sie ist noch nicht näher studirt.

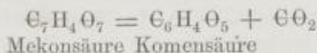
Sonstige Derivate der Chelidonsäure sind nicht bekannt.



Mekon-  
säure.

Die Mekonsäure krystallisirt in weissen, glimmerartigen Schuppen, die bei 100° C. ihr sämtliches Krystallwasser verlieren und sich in eine weisse, undurchsichtige Masse verwandeln. Die Mekonsäure reagirt und schmeckt stark sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, und ist auch in Alkohol und Aether löslich.

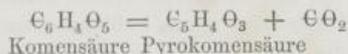
Wird die Mekonsäure längere Zeit mit Wasser gekocht, oder mit kochender Salzsäure behandelt, so geht sie unter Entwicklung von Kohlensäure in eine zweibasische krystallisirbare Säure: die Komensäure, über:



Mekonsäure Komensäure

Komensäure und Pyrokomensäure

Auch beim Erhitzen der Mekonsäure auf 200° C. wird Komensäure gebildet; erhitzt man aber stärker, so geht unter weiterem Austritt von Kohlensäure abermals eine Zersetzung vor sich und es sublimirt die einbasische Pyrokomensäure:  $C_6H_4O_3$ :



Komensäure Pyrokomensäure

Durch Salpetersäure wird die Mekonsäure in Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure zersetzt, durch concentrirte Kalilauge in Kohlensäure und Oxalsäure. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* scheint sie sich direct zu verbinden und demnach zu den ungesättigten Säuren zu gehören.

Die Mekonsäure ist dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen, von denen die mit 1 und 2 At. Metall, sonach die sauren genauer gekannt sind. Sie sind in Wasser zum Theil schwierig löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Auflösungen, so wie die der freien Mekonsäure werden durch Eisenoxydsalze ganz charakteristisch blutroth gefärbt, und zwar ist diese Reaction so sehr empfindlich, dass sie auch bei der geringsten vorhandenen Spur von Mekonsäure noch eintritt. Schwächere Säuren heben die Färbung nicht auf, wohl aber unterchlorigsaurer Salze.

Mekonsäure Salze.

Verhalten gegen Eisenoxydsalze.

Goldchlorid, welches eine ähnliche durch Schwefelcyanmetalle in Eisenoxydsalzen hervorgebrachte Färbung zerstört, bleibt auf die durch Mekonsäure hervorgebrachte Färbung ohne Wirkung.

Man benutzt dieses Verhalten der Mekonsäure zum Nachweise des Opiums, namentlich in gerichtlich-chemischen Fällen (bei Opiumvergiftungen).

Mit Silber giebt die Mekonsäure ein neutrales  $C_7H\theta_4'''\theta_3$  und ein saures Salz  $C_7H\theta_4'''\theta_3$ .

Mekonsäures Silberoxyd.

Ersteres ist ein gelbes, sich in der Hitze mit schwacher Explosion zersetzendes Pulver; Letzteres, welches man beim Vermischen einer Mekonsäurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhält: ein weisser, pulveriger Niederschlag, geht beim Kochen mit Wasser in neutrales, gelbes Salz über und verwandelt sich durch Erwärmen mit Salpeter unter Aufbrausen in Cyansilber, beim Erkalten scheidet sich oxalsaures Silberoxyd aus. Dieses Verhalten ist für das mekonsäure Silberoxyd charakteristisch und dient neben der Reaction mit Eisenoxydsalzen zur Erkennung der Mekonsäure.

Vorkommen. Die Mekonsäure ist ein Bestandtheil des Opiums, des eingedickten Milchsaftes der unreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum*, eines sehr wichtigen Arzneimittels und heftigen Giftes.

Vorkommen.

**Darstellung.** Darstellung. Man stellt die Mekonsäure dar, indem man den wässrigen Auszug des Opiums mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und hierauf durch Zusatz von Chlorcalcium den mekonsauren Kalk ausfällt; man zersetzt diesen durch Salzsäure und erhält so die freie Mekonsäure.

**Derivate der Mekon- und Komensäure.** Von den Derivaten der Mekonsäure sind ferner noch Aethyl- und Diäthylmekonsäure dargestellt. Von der Komensäure auch eine Aminosäure. Sie bieten kein weiteres Interesse dar. Auch Chlor- und Bromsubstitutionsderivate sind bekannt. Von der Chelidonsäure unterscheidet sich die Mekonsäure durch 1 At. Sauerstoff, welches sie mehr enthält.

**Krokonsäure, Rhodizonsäure, Leukonsäure.**

Wir erwähnen ferner noch drei organische wenig studirte Säuren, die Krokonsäure:  $C_5H_2O_5$ , die Rhodizonsäure:  $C_5H_4O_6$  und die Leukonsäure:  $C_5H_8O_9$ , von denen die beiden ersten in dem schwarzen Rückstande von der Kaliumbereitung aus kohlensaurem Kali und Kohle enthalten sind, während die Leukonsäure bei der Behandlung von Krokonsäure mit Salpetersäure und Chlor entsteht. Die beiden ersteren Säuren sind krystallisirbar, die letztere stellt eine gummiartige Masse dar. Die Krokonsäure ist, wie es scheint, zweibasisch, Rhodizon- und Leukonsäure dagegen sind dreibasisch.

D  
in sein  
vollstä  
schen  
im ers  
hoben  
det sic  
loidsal  
und J  
einer V  
säuren  
der Sa  
vereini  
D  
stehen  
schafte  
wöhnli  
in ihne  
Ch  
wirkun  
und A  
  
so dass  
deriva  
und an