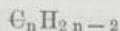


Vieratomige und polyatomige Alkohole.

Eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel:

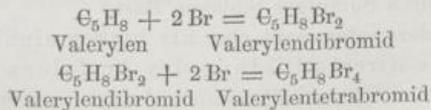


stellt ungesättigte Moleküle dar, die nach gewissen Reactionen vierwerthig erscheinen und vieratomige Alkohole liefern könnten. Es sind folgende:

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.

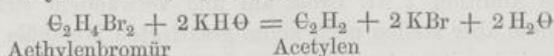
Die Kupferverbindung: Cuproacetyloxyd besitzt die Formel $(C_2H_2Cu_2)_{\theta}$, die Silberverbindung: Argentacetyloxyd die Formel $(C_2H_2Ag_2)_{\theta}$. Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoffgas und es entstehen die Verbindungen C_2HK und C_2K_2 , schwarze Pulver, 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.

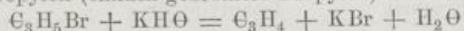
Allylen: C_3H_4 ''.

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.

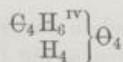
Valerylen: C_5H_8 ''.

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.

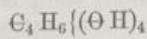
Die Bildungsweise des Valerylens ist der des Crotonylens und Allylens analog.

Erythrit.

Syn. Erythroglyucin. Erythromannit. Phycit.



Typenformel.



Structurformel.

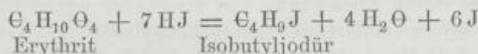
Dieser vieratomige Alkohol stellt grosse, farblose diamantglänzende Krystalle des quadratischen Systems dar, von schwach süßem Geschmack,

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.

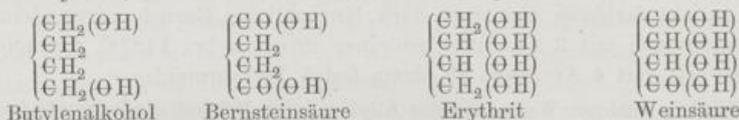
Ganz analog dem Mannit endlich liefert der Erythrit mit organischen Säuren neutrale und saure Aether; mit Salpetersäure liefert er Nitroerythrit und mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die Erythritschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert er Isobutyljodür:



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:

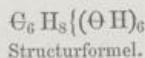
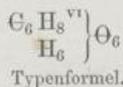


Der Erythrit kommt als oxalsaurer Erythrit in gewissen Flechtenarten vor, namentlich der *Roccella Montagnei* und bildet sich beim Erhitzen der Erythritsäure (s. unten) oder des Pikroerythrits mit Alkalien. Auch in einer Alge: *Protococcus vulgaris*, hat man ihn aufgefunden und als Phycit bezeichnet.

Als sechsatomiger Alkohol muss aufgefasst werden der

Mannit.

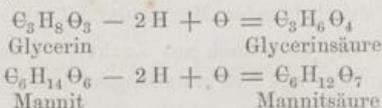
Syn. Mannazucker.



Mannit.

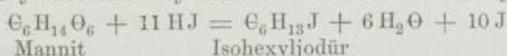
Der Mannit stellt farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind. Seine Lösungen sind optisch unwirksam. Er besitzt einen süßen Geschmack. Wird der Mannit auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er, bei 200° C. verliert er 1 Mol. Wasser 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.

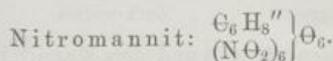
Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in analoger Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit. Es entsteht Isohexyljodür:



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*.

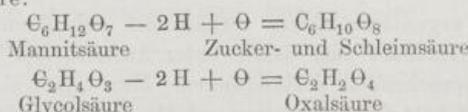
Bildung
und Dar-
stellung.

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.

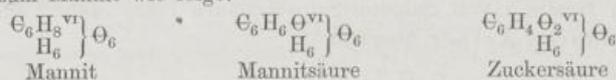
Mannit bildet sich aber auch aus Zucker. Wenn man durch Säuren modificirten Rohrzucker mit Natriumamalgam behandelt, geht er in Mannit über. Bei der sogenannten schleimigen Gährung des Zuckers, sowie bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich immer auch Mannit. Wenn man berücksichtigt, dass der 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.

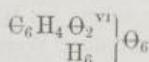
Quercit: $C_6H_{12}O_5$, ist ein aus den Eicheln dargestellter, süß Quercit. schmeckender, mannitähnlicher Stoff. Er krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten Prismen, schmilzt bei $235^\circ C.$ und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure liefert er nur Oxalsäure, mit Salpetersäure 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.

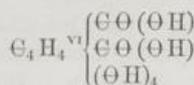
Zu den polyatomigen Alkoholen gehören wahrscheinlich noch die Kohlehydrate und Glucoside. Allein unsere Kenntnisse darüber sind noch zu mangelhaft, um diese Stoffe ins System einreihen zu können. Wir werden sie weiter unten collectiv abhandeln.

Zu den polyatomigen Alkoholen stehen in näherer Beziehung zwei isomere Säuren: die Zucker- und Schleimsäure, die wir aus diesem Grunde hier anschliessen.

Schleimsäure.

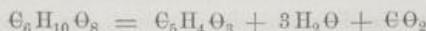


Typenformel.



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.

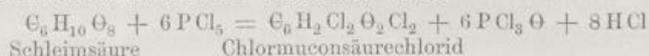
Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Chloracetyl auf Schleimsäureäthyläther. Sie liefert einen Beweis für die sechsatomige Natur der Säure.

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.

