

Uebersetzung v. Arnould Repert. 1. 1842 f.

Organische Chemie

oder

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Unter organischen Verbindungen wurden früher diejenigen verstanden, welche ausschließlich durch den Lebensprozeß im tierischen und pflanzlichen Organismus gebildet wurden, also z. B. die Fette und Oele, Eiweißstoffe, eine Reihe von Säuren, wie Benzoesäure, von basischen Verbindungen, wie Harnstoff, Chinin, Morphin und andere mehr. — Da es lange Zeit nicht gelingen wollte, solche Verbindungen künstlich nachzubilden, so wurde angenommen, es sei dies überhaupt nicht möglich, es bildeten sich vielmehr diese Stoffe ausschließlich im tierischen und pflanzlichen Organismus, zu ihrem Entstehen sei die Mitwirkung der Lebenskraft, *vis vitalis*, unbedingt notwendig. Selbst als seit *Lavoisier* am Ende des vorigen Jahrhunderts der Beweis geführt war, daß als Endprodukt der Oxydation aller organischen Substanzen Kohlenäureanhydrid CO_2 auftrate, mithin bewiesen war, daß alle organischen Verbindungen als wesentlichen Bestandteil Kohlenstoff enthalten, hielt man an der Notwendigkeit der Mitwirkung der *vis vitalis* fest, und die Scheidung aller chemischen Verbindungen in anorganische und organische erfolgte damals aus den erwähnten theoretischen Gründen.

Diese Anschauung konnte natürlich nur solange allgemeine Gültigkeit behalten, als es nicht gelang, organische Substanzen aus ihren elementaren Bestandteilen oder aus unorganischen Substanzen ohne Mitwirkung der Lebenskraft, also künstlich herzustellen; sie wurde bedenklich erschüttert und dann sehr bald verlassen durch die im Jahre 1828 von *Wöhler* bewirkte Synthese des Harnstoffs. Diese Verbindung, welche vorher stets nur als Produkt des tierischen Stoffwechsels aufgetreten war, wurde von dem genannten Forscher durch Eindampfen einer Lösung von cyansaurem Ammon erhalten, welches man schon damals aus seinen elementaren Bestandteilen darzustellen gelernt hatte. Dieser bahnbrechenden Synthese folgten bald mehrere andere, z. B. diejenige der Essigsäure, und die Theorie von der Lebenskraft mußte den Tatsachen gegenüber als unhaltbar verlassen werden.

Trotzdem nun diese Synthesen gelungen waren, und obgleich man schon längst den Kohlenstoff als den wesentlichen Bestandteil aller organischen Verbindungen erkannt hatte, konnte man sich immer noch nicht entschließen, alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen dem Rahmen der organischen Chemie einzuverleiben; man sonderte vielmehr eine Reihe von Kohlenstoffverbindungen aus und stellte sie zu den unorganischen. So beispielsweise den Schwefelkohlenstoff, die Kohlensäure, weil diese schon lange Zeit als in den sog. anorganischen Substanzen vorhanden erkannt waren. — Man hielt lange Zeit hartnäckig an der Ansicht fest, der Kohlenstoff in mineralischen Verbindungen, z. B. den natürlich vorkommenden Karbonaten, sei ein anderer als derjenige der organischen Verbindungen. Eine Wandlung trat erst ein, als *Berthelot* aus dem Kohlenstoff eines Minerals — des Witherits — eine Anzahl organischer Verbindungen dargestellt und deren Identität mit den auf anderem Wege erhaltenen Körpern gleicher Zusammensetzung nachgewiesen hatte. Seit dieser Zeit brach sich die Ueberzeugung Bahn, daß die Verbindungen des Kohlenstoffs den gleichen Gesetzen folgen als diejenigen der anderen Elemente, und daß alle organischen Verbindungen als „Derivate des Kohlenstoffs“ aufzufassen seien. Damit war nun zugleich jeder theoretische Grund der Trennung der Chemie in einen unorganischen und einen organischen Teil fortgefallen, die organischen Verbindungen stellten sich sämtlich als Kohlenstoffverbindungen heraus, die organische Chemie erwies sich als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Aus rein praktischen Erwägungen hat man indes diese Trennung noch gegenwärtig beibehalten. Einerseits umfaßt das Gebiet der organischen Chemie schon jetzt eine nach Tausenden zählende Anzahl von Verbindungen, so daß es namentlich vom pädagogischen Standpunkte aus vorteilhaft erscheint, dieselben gesondert abzuhandeln, andererseits aber ist die Zusammensetzung sehr vieler organischer Verbindungen eine kompliziertere als diejenige der meisten unorganischen. Aus diesem Grunde, und weil das Verständnis der Kohlenstoffverbindungen durch eine genaue Kenntnis der Verbindungen der übrigen Elemente entschieden gefördert wird, läßt man zweckmäßig dem Studium der Kohlenstoffverbindungen dasjenige der übrigen Elemente vorangehen.

Trotz der ungemein großen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen treffen wir in den meisten derselben doch nur eine relativ kleine Zahl von Elementen an. — Daß Kohlenstoff in keiner organischen Verbindung fehlen kann, dürfte sich aus dem vorher Gesagten ohne weiteres ergeben. Außerdem sind in organischen Verbindungen die nachstehenden, nach der Häufigkeit ihres Vorkommens angeordneten Elemente gefunden worden: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, ferner Chlor, Brom, Jod; prinzipiell aber muß angenommen werden, daß jedes Element in Kohlenstoffverbindungen vor-

kommen kann, und in der Tat sind Verbindungen dieser Art von den meisten Elementen auch bekannt.

Die Zusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung oder organischen Verbindung wird durch die Elementaranalyse festgestellt. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Kohlenstoff daran, daß der betreffende Körper bei seiner Verbrennung Kohlensäure liefert; durch Auffangen der letzteren in Kalilauge und Wägung kann der Kohlenstoff quantitativ bestimmt werden. — Wasserstoff wird nachgewiesen und bestimmt dadurch, daß man das bei seiner Verbrennung entstehende Wasser in Chlorcalciumröhren sammelt und wägt. Sauerstoff wird in der Regel aus der Differenz berechnet.

Stickstoff wird entweder in Ammoniak umgewandelt oder volumetrisch als freier Stickstoff aufgefangen. Die Halogene, Chlor, Brom, Jod, sowie Phosphor und Schwefel lassen sich in organischen Verbindungen in der Regel durch die gewöhnlichen Reagentien (Silbernitrat und Barytsalze) nicht nachweisen; man zerstört die organischen Körper daher zunächst mit starker Salpetersäure und bestimmt sodann Chlor, Brom, Jod und Schwefelsäure nach den üblichen Methoden.

Durch die Analyse wird indes nur die prozentische Zusammensetzung eines Körpers, nicht die Formel desselben ermittelt.

So gibt es viele Verbindungen, welche die gleiche prozentische Zusammensetzung¹⁾ besitzen und dabei doch grundverschieden voneinander sind, z. B. Formaldehyd CH_2O , Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ und Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, ferner Acetylen C_2H_2 und Benzol C_6H_6 . Die Feststellung der Formel einer Verbindung erfordert neben der Kenntnis der prozentischen Zusammensetzung ein eingehendes Studium ihrer Umwandlungsprodukte, neben welchem sich als ein sehr wichtiges und brauchbares Hilfsmittel die Bestimmung der Dampfdichte erwiesen hat.

Die Erörterung dieser außerordentlich interessanten Fragen muß als außerhalb des Rahmens dieses Buches liegend betrachtet werden; wir müssen uns daher begnügen, darauf hingedeutet zu haben und auf ein näheres Eingehen verzichten.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach können wir sämtliche organische Verbindungen in zwei große Klassen einteilen: in die Verbindungen der Fettreihe und in diejenigen der aromatischen Reihe.

Unter den Körpern der Fettreihe (aliphatischen Reihe) verstehen wir alle diejenigen, welche sich in einfacher Weise von dem im nachfolgenden zu besprechenden Kohlenwasserstoff „Methan“ CH_4 ableiten lassen; man bezeichnet sie daher auch als „Methanderivate“. Die Benennung „Fettreihe“ rührt daher, weil zu den am längsten bekannten Gliedern derselben die in praktischer Hinsicht so wichtigen Fette und Oele zählen.

Zu den Verbindungen der aromatischen Reihe werden alle diejenigen gerechnet, welche sich von dem später zu betrachtenden Kohlen-

¹⁾ Der Schüler stelle rechnerisch fest, wie viel Prozente C, H und O in den genannten Verbindungen enthalten sind.

wasserstoff „Benzol“ C_6H_6 ableiten lassen; man nennt sie daher auch „Benzolderivate“. Den Namen der aromatischen Verbindungen haben sie erhalten, weil zu ihnen viele stark riechende Verbindungen, z. B. Karbolsäure, Thymol, Bittermandelöl, Vanillin u. a. gehören.

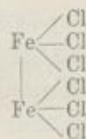
Derivate des Methans, Verbindungen der Fettreihe.

Die ungemeine Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen, welche uns schon jetzt in einem Umfange entgegentreten, wie ihn keins der übrigen Elemente aufweisen kann, ist darauf zurückzuführen, daß den Atomen des Kohlenstoffs in höherem Grade wie anderen Elementaratomen die Eigenschaft zukommt, sich miteinander zu verbinden oder, wie der Kunstausdruck lautet, zu „verketteten“.

Ähnliche Verhältnisse hatten wir auch schon bei anderen Elementen beobachtet. Wir hatten gesehen, daß zwei 4wertige Eisenatome ihre Valenzen zum Teil gegeneinander aufsättigen und mit den übrigbleibenden andere Elemente binden können. Nur so vermochten wir beispielsweise vom 4wertigen Eisen uns das Ferrochlorid und das Ferrichlorid abzuleiten (s. S. 249).

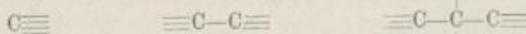


Ferrochlorid.

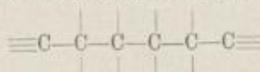


Ferrichlorid.

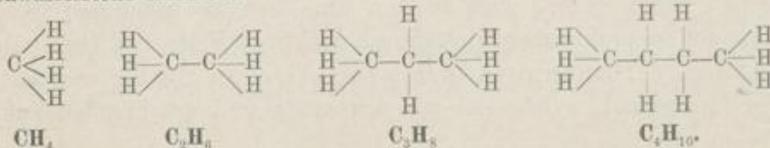
Beim Kohlenstoff ist das in noch viel höherem Grade der Fall. Nicht bloß zwei C-Atome, sondern eine viel größere Anzahl derselben, theoretisch betrachtet sogar jede beliebige Anzahl, können ihre Valenzen teilweise gegenseitig binden und den Uberschuß zur Fixierung von anderen Elementaratomen benutzen, z. B.



Wir erhalten auf diese Weise eine Kette oder ein Skelett von aneinandergefühten Kohlenstoffatomen, welche disponible Valenzen besitzen. Die vorher angedeutete Reihe läßt sich beliebig fortsetzen, beispielsweise würde sich für ein Skelett mit 6 Kohlenstoffatomen nachstehende Gruppierung ergeben:

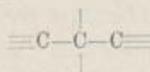


Sättigen wir nun die durch Striche angedeuteten freien Valenzen mit Elementaratomen, beispielsweise H-Atomen, so erhalten wir Kohlenstoffverbindungen, im vorliegenden Falle Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die man daher Kohlenwasserstoffe nennt. Nachstehend ist die Zusammensetzung einiger Kohlenwasserstoffe skizziert:

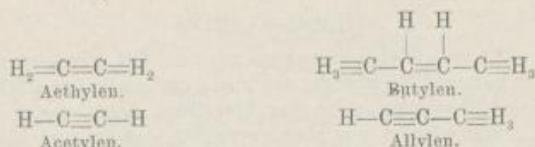


Solche Verbindungen, in denen alle Kohlenstoffatome untereinander stets nur mit einer Bindung verknüpft sind, heißen gesättigte und zwar deshalb, weil sie

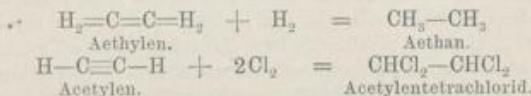
eben die höchste, theoretisch überhaupt mögliche Anzahl von Elementaratomen gebunden halten. Denken wir uns eine Verbindung, welche aus drei Kohlenstoffatomen besteht. Damit diese überhaupt im Zusammenhange unter sich stehen können, müssen sie mindestens mit je einer Bindung sich aneinander lagern.



Dazu werden unter allen Umständen vier Valenzen verbraucht, und da drei C-Atome zwölf Valenzen besitzen, so bleiben hiernach acht Valenzen zur Bindung anderer Elementaratome übrig, mit anderen Worten: drei C-Atome können nicht mehr als acht Iwertige Atome binden. Ein von drei C-Atomen sich ableitender gesättigter Kohlenwasserstoff wird daher unter allen Umständen die Formel C_3H_8 haben. Den gesättigten Verbindungen gegenüber stehen die ungesättigten. Mit diesem Namen bezeichnet man solche Verbindungen, bei denen die Grenze der Sättigung noch nicht erreicht ist, welche also im stande sind, unter günstigen Bedingungen noch Elementaratome zu binden. Von ihrer Zusammensetzung machen wir uns die Vorstellung, daß mindestens ein Paar Kohlenstoffatome mit mehr als einer Bindung (zwei oder drei) untereinander verknüpft sind.



Es ist leicht einzusehen, daß Verbindungen dieser Art nicht so viele Elementaratome gebunden enthalten wie die vorher als „gesättigte“ bezeichneten. — Unter günstigen Bedingungen aber können die mehrfachen Bindungen in einfache übergehen und die freiwerdenden Valenzen durch weitere Elementaratome besetzt werden, z. B.



Bezüglich der gewählten Nomenklatur sei bemerkt, daß im allgemeinen die altbekannten Namen gewählt, daß aber die der internationalen Nomenklatur von 1892 entsprechenden Benennungen in Klammern gesetzt wurden, z. B. Aethylen (Aethen).

Die Kohlenwasserstoffe.

Sie sind die einfachsten organischen Verbindungen und bestehen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Ihrem chemischen Verhalten nach sind sie neutral, d. h. sie haben weder basische noch saure Eigenschaften. Man pflegt sie einzuteilen in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine große Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche das miteinander gemeinsam haben, daß sämtliche ihrer C-Atome untereinander mit nur je einer Affinität verbunden sind; die übrigen Valenzen sind mit Wasserstoff besetzt. Diese Verbindungen

sind also nach unserer heutigen Auffassung nicht im stande, noch mehr Wasserstoff aufzunehmen, sie sind gesättigt, sie haben die Grenze der Sättigung erreicht. Aus diesen Gründen ist ihnen der Name gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe zuerteilt worden. Sie heißen außerdem noch Paraffine (von *parum affinis*, d. i. zu wenig verwandt), weil sie nicht im stande sind, sich mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu verbinden oder, mit anderen Worten, weil sie von diesen Reagentien nicht angegriffen werden.

Der einfachste Kohlenwasserstoff wird derjenige sein, welcher nur ein C-Atom

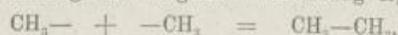
besitzt; derselbe wird unzweifelhaft die Formel CH_4 und die Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

haben. Der nächstfolgende mit zwei C-Atomen wird, wie schon vorher bemerkt wurde, die Zusammensetzung



haben. Er besteht aus zwei gleichen Gruppen, aus zwei CH_3 -Gruppen. Eine chemische Verbindung von der Formel CH_3 können wir uns nicht als existenzfähig denken, weil eine der dem Kohlenstoff zukommenden vier Affinitäten nicht besetzt ist, sie hat noch eine freie Affinität. Wir können uns aber vorstellen, daß, wie es hier geschehen ist, zwei solcher Gruppen (Reste) sich mit ihren freien Affinitäten zusammenlegen und nun eine nach chemischen Begriffen mögliche Verbindung ergeben.



Die Gruppe CH_3 ist, wie man auf den ersten Blick sieht, ein Rest des Kohlenwasserstoffs CH_4 , des Methans. Es ist der Kohlenwasserstoff CH_4 , dem zu seiner Existenzfähigkeit ein H-Atom fehlt. Solche Atomgruppen oder Reste, welche in freiem Zustande nicht existieren können, welche wir aber aus Verbindungen rechnerisch aussondern, oder in welche wir Verbindungen theoretisch zergliedern können, heißen Radikale. Man hat den letzteren, da sie sehr häufig wiederkehrende Begriffe sind, Namen gegeben, die den Zusammenhang mit den Verbindungen, von denen sie sich ableiten, gut veranschaulichen.

Kohlenwasserstoff.

Methan	CH_4
Aethan	C_2H_6
Propan	C_3H_8
Butan	C_4H_{10}
Pentan	C_5H_{12}
Hexan	C_6H_{14}

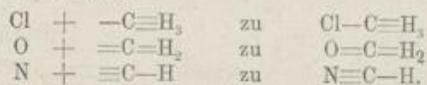
Radikal.

Methyl	$-\text{CH}_3$	$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$
Aethyl	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
Propyl	$-\text{C}_3\text{H}_7$	
Butyl	$-\text{C}_4\text{H}_9$	
Pentyl	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	
Hexyl	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	

Die Radikale sind einwertig, wenn sie nur eine freie Affinität besitzen, z. B. $-\text{CH}_3$; zweiwertig, wenn deren zwei vorhanden sind, z. B. $=\text{C}=\text{H}_2$; dreiwertig, wenn sie drei freie Affinitäten besitzen, z. B. $\equiv\text{C}-\text{H}$.

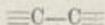
Es ist für den Anfänger nicht ganz leicht, sich in diese abstrakten Verhältnisse hineinzudenken, er muß sich indessen bemühen, sich möglichste Klarheit darüber zu verschaffen, da hiervon ungemein viel abhängt.

Wir pflegen mit den Radikalen wie mit Elementaratomen zu rechnen, und es verhalten sich dabei die einwertigen Radikale wie einwertige Elementaratome, die zweiwertigen wie zweiwertige Elementaratome, die dreiwertigen wie dreiwertige Elementaratome. — Es verbinden sich z. B.



Von besonderem Wert aber erweist sich das Rechnen mit Radikalen bei der Entwicklung der organischen Verbindungen, weil dadurch die Möglichkeit geboten wird, komplizierte Körper von einfacheren Verbindungen auf verständliche Weise abzuleiten.

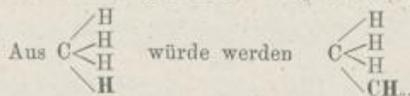
Beispielsweise können wir uns den Kohlenwasserstoff C_2H_6 dadurch entstanden denken, daß zwei C-Atome sich mit je einer Bindung aneinander legen,



und daß die übrigbleibenden sechs Affinitäten durch sechs H-Atome gesättigt werden

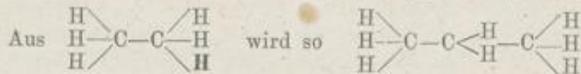


Wir können aber die nämliche Verbindung von dem einfacheren Kohlenwasserstoff CH_4 , dem Methan, in der Weise ableiten, daß wir annehmen, im Methan CH_4 sei ein H-Atom durch den einwertigen Rest $-CH_3$ ersetzt worden.



Und zwar verhalten sich bei diesem Vorgange der Ersetzung eines H-Atomes durch das Radikal $-CH_3$ (bei dieser „Substitution“) alle vier H-Atome des Methans gleich; welches der vier H-Atome wir auch durch die $-CH_3$ -Gruppe substituieren, stets resultiert der Körper CH_3-CH_3 , das Aethan.

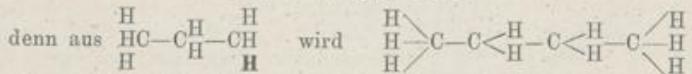
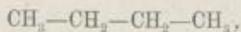
Den nächsthöheren Kohlenwasserstoff, den mit drei Kohlenstoffatomen, können wir in gleicher Weise vom Aethan C_2H_6 dadurch ableiten, daß wir annehmen, im Aethan werde ein H-Atom durch die einwertige Gruppe $-CH_3$ ersetzt.



der Kohlenwasserstoff C_3H_8 , das Propan. Und auch hier ist es, wie eine kurze Betrachtung erweist, gleichgültig, welches der sechs H-Atome durch das Radikal $-CH_3$ substituiert wird; in jedem Fall resultiert der Körper $CH_3-CH_2-CH_3$.

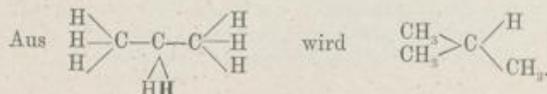
Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir uns aus diesem Kohlenwasserstoff den nächst höheren, vier C-Atome enthaltenden ableiten wollen. Das Propan $CH_3-CH_2-CH_3$ enthält zwei CH_3 -Gruppen und eine CH_2 -Gruppe. Es fragt sich nun, zu welchen Resultaten werden wir gelangen, je nachdem wir die Substitution durch die CH_3 -Gruppe in einer der CH_3 -Gruppen oder in der CH_2 -Gruppe vornehmen?

Substituieren wir ein H-Atom einer CH_3 -Gruppe durch den Rest CH_3 , so erhalten wir die Verbindung



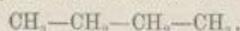
und zwar ist es gleichgültig, in welcher der beiden CH_3 -Gruppen die Substituierung erfolgt, in beiden Fällen resultiert die Verbindung obiger Zusammensetzung.

Nehmen wir dagegen die Ersetzung eines H-Atoms durch das Radikal CH_3 in der vorhandenen $-CH_2$ -Gruppe vor, so entsteht ein Körper folgender Zusammensetzung:

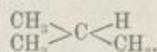


Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C_4H_{10} , sie unterscheiden sich jedoch voneinander durch die Art, in welcher die einzelnen Kohlenstoffatome untereinander verknüpft sind. Solche Körper, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung eine verschiedenartige Lagerung (Struktur) der Atome im Molekül besitzen, nennt man isomer. Es existieren also von dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10} , dem Butan, zwei isomere Modifikationen.

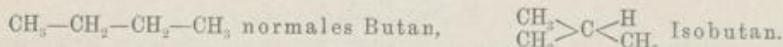
Es haben sich nun die Chemiker dahin geeinigt, solche Verbindungen, deren Kohlenstoffatome gradlinig angeordnet sind, als normale, z. B.



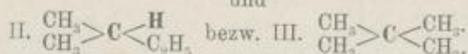
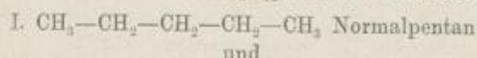
diejenigen, deren Kohlenstoffatome verzweigte Linien bilden, als Isoverbindungen zu bezeichnen, z. B.



Es sind daher die beiden Butane in folgender Weise zu unterscheiden:



Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen vermehrt sich die Anzahl der Isomeren außerordentlich schnell. Beim Pentan C_5H_{12} sind drei Isomere möglich, nämlich:



Um nun mehrere Isoverbindungen voneinander unterscheiden zu können, ist man übereingekommen, dieselben nach ihrer Entstehung aus dem Methan zu benennen. Der als Nr. II bezeichnete Körper kann aufgefaßt werden als Methan, in welchem zwei H-Atome durch zwei CH_3 -Reste und ein H-Atom durch einen C_2H_5 -Rest ersetzt wurden, er wird daher als Dimethyläthylmethan bezeichnet. Die als Nr. III angeführte Verbindung heißt Tetramethylmethan, weil man sie als Methan betrachten kann, in welches an Stelle aller vier H-Atome vier CH_3 -Gruppen eingeführt sind. Bei Bildung der Namen gilt es als Regel, die kohlenstoffärmeren Radikale stets voranzusetzen. Man sagt daher Dimethyläthylmethan und nicht Äthylidimethylmethan¹⁾. — Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen wird die Zahl der möglichen Isomeren immer größer, sie ist mathematisch zu berechnen und steigt schließlich zu riesiger Höhe. Das Hexan C_6H_{14} kann beispielsweise in fünf, das Heptan C_7H_{16} in neun verschiedenen Modifikationen existieren.

Betrachten wir die empirischen Formeln der bisher entwickelten Kohlenwasserstoffe,

Methan	CH_4	Pentan	C_5H_{12}
Aethan	C_2H_6	Hexan	C_6H_{14}
Propan	C_3H_8	Heptan	C_7H_{16}
Butan	C_4H_{10}		

so bemerken wir, daß dieselben eine einfache Beziehung zueinander haben; es unterscheiden sich nämlich zwei aufeinanderfolgende Glieder voneinander stets durch eine Differenz von plus bzw. minus CH_2 . Daß dies der Fall sein muß, ist leicht erklärlich, denn wir sehen ja, daß sie aus einander entstanden sind durch Ersetzung eines H-Atoms durch die Gruppe CH_3 . Indem nun jedesmal ein H-Atom wegfällt, dafür aber die Gruppe CH_3 hinzukommt, entsteht eine Differenz von $+\text{CH}_2$. Solche Körper, welche sich in ihrer Zusammensetzung durch eine regelmäßig wiederkehrende, bestimmte Differenz (hier CH_2) unterscheiden, nennt man Homologe und eine ganze Reihe solcher Körper eine homologe Reihe. — Diese Regelmäßigkeit hat es ermöglicht, die empirische Zusammensetzung der Glieder dieser Reihe durch eine mathematische Formel auszudrücken, nämlich $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Kennt man also die Anzahl der Kohlenstoffatome, so kann man mit Leichtigkeit nach dieser Formel die Zusammen-

¹⁾ Um den Namen eines Kohlenwasserstoffs bequem bilden zu können, greift man dasjenige Kohlenstoffatom, welches den wenigsten Wasserstoff trägt, heraus und bezeichnet es als Methan, in welchem die Substitution erfolgt ist. In der obigen Formel II ist die fettgedruckte Gruppe $\equiv\text{CH}$ Methan gewesen, in welches 2CH_3 - und eine C_2H_5 -Gruppe eingetreten sind. In Formel III ist das fettgedruckte C-Atom Methan gewesen, in welches vier CH_3 -Gruppen eingetreten sind.

setzung eines Kohlenwasserstoffes dieser Reihe finden. Ein Kohlenwasserstoff mit zehn C-Atomen wird also die Formel $C_{10}H_{2 \cdot 10 + 2}$, d. h. $C_{10}H_{22}$ haben.

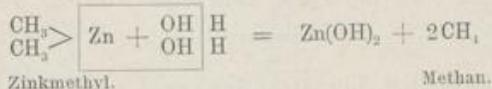
CH_4 Methan	C_7H_{16} Heptan
C_2H_6 Aethan	C_8H_{18} Oktan
C_3H_8 Propan	C_9H_{20} Nonan
C_4H_{10} Butan	$C_{10}H_{22}$ Dekan
C_5H_{12} Pentan	$C_{11}H_{24}$ Dodekan
C_6H_{14} Hexan	$C_{12}H_{26}$ Hekdedkan.

Allgemeine Bildungsweisen der Grenzkohlenwasserstoffe.

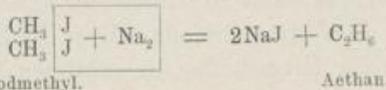
1. Durch Reduktion der auf anderem Wege leicht zu erhaltenden Chloride der Grenzkohlenwasserstoffe mit naszierendem Wasserstoff.



2. Durch Zersetzung der zinkorganischen Verbindungen mit Wasser.

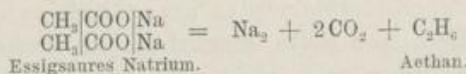


3. Aus den Jodsubstitutionsprodukten der Grenzkohlenwasserstoffe mittels metallischem Natrium. Hierbei entstehen Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt.



*5) Effizienz von Alkohol mit H_2 :
 $C_2H_5OH + 2H_2 = C_2H_6 + H_2O + H_2$*

4. Durch Elektrolyse der Salze der Fettsäuren.

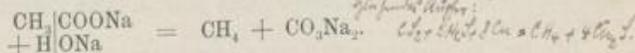


Frage 4-18

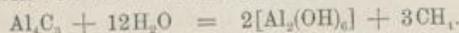
Methan, CH_4 , entsteht bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und tritt daher bisweilen in Sümpfen (Sumpfgas) und in Kohlenbergwerken (Grubengas) auf, in denen es die Entstehung der sog. schlagenden Wetter veranlassen kann. Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper, z. B. der natürlichen Kohlearten (Steinkohle, Braunkohle, Torf) und ist deshalb ein nie fehlender Bestandteil — bis zu 40 Volumprozent — des Leuchtgases. An einigen Punkten der Erde, so bei Baku am Kaspischen Meere, entströmt es in fast reinem Zustande und in großen Mengen dem Erdboden.

*In Sumpfböden
& Teichschlamm
Kohlen.
In trocknen
Kohlen,
im Kumpel &
Kumpel.*

Darstellung 1. durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Thl. wasserfreiem Natriumacetat mit 5 Thl. Natronkalk.



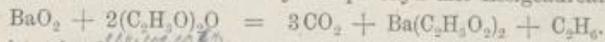
2. Durch Erhitzen von Aluminiumkarbid mit Wasser:



Das Methan ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. In Wasser und Alkohol ist es nur wenig löslich. Entzündet verbrennt es mit kaum

leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit Luft gibt es explosive Gemenge. (Schlagende Wetter.) $C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 10CO_2 + 5H_2O$

Aethan, C_2H_6 , ist im rohen Petroleum gelöst und außerdem im Leuchtgase enthalten. Es kann nach einer der angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Dargestellt wird es durch Erhitzen von Barymsuperoxyd mit Essigsäureanhydrid



Aethan ist ein farbloses brennbares Gas, das in Wasser fast unlöslich ist; Alkohol löst etwa 1,5 Volum.

Propan, C_3H_8 , ist im rohen Petroleum enthalten und wird am einfachsten durch Reduktion von Propyljodid C_3H_7J mit naszierendem Wasserstoff erhalten. Es ist ein farbloses, brennbares Gas, das bei $-38^\circ C.$ flüssig wird. Alkohol löst 6 Volume.

Butan, C_4H_{10} , existiert in zwei isomeren Modifikationen, als normales und als Isobutan (s. S. 300). Das normale Butan ist unter $0^\circ C.$ eine Flüssigkeit und siedet bei $+1^\circ C.$ Das Isobutan wird erst bei $-17^\circ C.$ flüssig.

Die höheren Glieder dieser Reihe haben, soweit es sich um dieselben als chemisch reine, isolierte Verbindungen handelt, praktisches Interesse für uns nicht; sie sind auch nur zum Teil wirklich dargestellt worden.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die niederen Kohlenwasserstoffe vom Methan bis zum Butan einschließlich Gase; die mittleren, vom Pentan bis zum Pentadekan einschließlich, Flüssigkeiten, die höheren festen Körper. Alle Kohlenwasserstoffe dieser Reihe entstehen bei der trocknen Destillation der Brennstoffe, die mittleren und höheren namentlich bei derjenigen der Braunkohle und des Torfes. Fertig gebildet finden sie sich in dem natürlich vorkommenden amerikanischen ¹⁾ Petroleum; dieses ist ein Gemisch von allen möglichen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; doch ist es bisher noch nicht gelungen, die einzelnen Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen.

Petroleum gilt als ein Zersetzungsprodukt tierischer Organismen und entströmt an einigen Orten dem Erdboden freiwillig, in anderen Fällen muß es erbohrt und durch Pumpwerke gehoben werden. Fundstätten sind Pennsylvanien, Virginien, die Gegenden am Kaspischen Meere (Baku), Galizien, Rumänien, Ungarn, Italien; in Deutschland Oelheim bei Hannover. Durch freiwillige Verdunstung des Petroleums entsteht das dem Paraffin ähnliche Ozokerit (Fundort besonders Galizien), welches als wertvolles Material zur Kerzen- und Wachsstockfabrikation dient. Das dem Erdboden entnommene rohe Petroleum (Naphtha) ist zu seiner Hauptverwendung, d. h. zu Leuchtzwecken, nicht ohne weiteres brauchbar, da es zu viele niedrig siedende, leicht entzündliche Bestandteile enthält, die seinen Gebrauch gefährlich machen würden. Um es von diesen zu befreien, wird es der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Anteile kommen unter verschiedenen Namen in den Handel, und werden je nach ihren Eigenschaften zu verschiedenen Zwecken benützt.

Bei der Destillation erhält man, nachdem die niederen Kohlenwasserstoffe bis zum Butan C_4H_{10} gasförmig entwichen sind — dieselben werden als Leucht- oder Heizgas verwendet —, zwischen $60-80^\circ C.$ eine farblose, Petroleumäther genannte Flüssigkeit von 0,65 spez. Gewicht, weiterhin gewinnt man zwischen $80-100^\circ C.$ eine

¹⁾ Die russischen Petroleumsorten enthalten nicht Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, sondern sog. „Naphthene“, d. h. Reduktionsprodukte der Benzolreihe. *Niedelt 2. 11.*

CH_3
 C_2H_6
 C_3H_8
 C_4H_{10}
 C_5H_{12}
 C_6H_{14}
 C_7H_{16}
 C_8H_{18}
 C_9H_{20}
 $C_{10}H_{22}$
 $C_{11}H_{24}$
 $C_{12}H_{26}$
 $C_{13}H_{28}$
 $C_{14}H_{30}$
 $C_{15}H_{32}$
 $C_{16}H_{34}$
 $C_{17}H_{36}$
 $C_{18}H_{38}$
 $C_{19}H_{40}$
 $C_{20}H_{42}$
 $C_{21}H_{44}$
 $C_{22}H_{46}$
 $C_{23}H_{48}$
 $C_{24}H_{50}$
 $C_{25}H_{52}$
 $C_{26}H_{54}$
 $C_{27}H_{56}$
 $C_{28}H_{58}$
 $C_{29}H_{60}$
 $C_{30}H_{62}$
 $C_{31}H_{64}$
 $C_{32}H_{66}$
 $C_{33}H_{68}$
 $C_{34}H_{70}$
 $C_{35}H_{72}$
 $C_{36}H_{74}$
 $C_{37}H_{76}$
 $C_{38}H_{78}$
 $C_{39}H_{80}$
 $C_{40}H_{82}$
 $C_{41}H_{84}$
 $C_{42}H_{86}$
 $C_{43}H_{88}$
 $C_{44}H_{90}$
 $C_{45}H_{92}$
 $C_{46}H_{94}$
 $C_{47}H_{96}$
 $C_{48}H_{98}$
 $C_{49}H_{100}$
 $C_{50}H_{102}$
 $C_{51}H_{104}$
 $C_{52}H_{106}$
 $C_{53}H_{108}$
 $C_{54}H_{110}$
 $C_{55}H_{112}$
 $C_{56}H_{114}$
 $C_{57}H_{116}$
 $C_{58}H_{118}$
 $C_{59}H_{120}$
 $C_{60}H_{122}$
 $C_{61}H_{124}$
 $C_{62}H_{126}$
 $C_{63}H_{128}$
 $C_{64}H_{130}$
 $C_{65}H_{132}$
 $C_{66}H_{134}$
 $C_{67}H_{136}$
 $C_{68}H_{138}$
 $C_{69}H_{140}$
 $C_{70}H_{142}$
 $C_{71}H_{144}$
 $C_{72}H_{146}$
 $C_{73}H_{148}$
 $C_{74}H_{150}$
 $C_{75}H_{152}$
 $C_{76}H_{154}$
 $C_{77}H_{156}$
 $C_{78}H_{158}$
 $C_{79}H_{160}$
 $C_{80}H_{162}$
 $C_{81}H_{164}$
 $C_{82}H_{166}$
 $C_{83}H_{168}$
 $C_{84}H_{170}$
 $C_{85}H_{172}$
 $C_{86}H_{174}$
 $C_{87}H_{176}$
 $C_{88}H_{178}$
 $C_{89}H_{180}$
 $C_{90}H_{182}$
 $C_{91}H_{184}$
 $C_{92}H_{186}$
 $C_{93}H_{188}$
 $C_{94}H_{190}$
 $C_{95}H_{192}$
 $C_{96}H_{194}$
 $C_{97}H_{196}$
 $C_{98}H_{198}$
 $C_{99}H_{200}$
 $C_{100}H_{202}$

1) Lyonsger (schwarz) zerflüssig	Petroleumäther spez. 31' u. 10' siedet	Leuchtpetroleum (schwarz) spez.
2) Ungenau spez. 5' u. 10' siedet	Petroleumäther 61' u. 81'	Leuchtpetroleum (schwarz) spez. 153' u. 50'
3) [unlesbar] 37' u. 50' C.]	Ligroin 81' u. 111'	Leuchtpetroleum (schwarz) spez. 153' u. 50'
	Paraffine	303
	Flüßig	128' u. 157'
		(Paraffin (fest) Siedepunkt 577' C.)

gleichfalls farblose, *Petroleumbenzin* genannte Flüssigkeit, welche in weniger reinem Zustande den Namen *Ligroin* führt. Die zwischen 120 und 160° C. übergehenden Anteile finden unter dem Namen *künstliches Terpentinöl* namentlich in Wachs- und Firnisfabriken als Verdünnungsmittel des Firnisses Anwendung. Zwischen 160—300° C. geht eine hellgelb gefärbte, bläulich schillernde Flüssigkeit über vom spez. Gewicht 0,8. Diese ist der unter dem Namen *raffiniertes Petroleum* bekannte Leuchtstoff. Bei weiterer Destillation werden zwischen 300—390° C. *Paraffinöle* aufgefangen, welche entweder in rohem Zustande unter dem Namen *Vulkanöl* oder *Mineralöl* als Schmiermaterial dienen oder nach mehrfacher Reinigung als *Paraffinum liquidum* in den Handel gebracht oder auch auf festes Paraffin verarbeitet werden. Als Rückstand bleibt eine schmierige Masse, welche gereinigt unter dem Namen *Vaseline* Verwendung findet.

Die Destillation der Braunkohlen und des Torfes und des bituminösen Schiefers bietet im allgemeinen die nämlichen, unter Petroleum beschriebenen Verhältnisse. Indessen enthalten die daraus dargestellten flüssigen Produkte stets organische Schwefelverbindungen — aus den betreffenden Ausgangsmaterialien, Braunkohle, Torf, bituminösem Schiefer herrührend —, welche schwierig zu entfernen sind und den Präparaten einen unangenehmen senfartigen Geruch verleihen. Die festen Paraffinsorten dagegen werden in großem Maßstabe und in großer Reinheit fast ausschließlich aus den Destillationsprodukten der Braunkohle und des Torfes gewonnen.

Benzinum Petrolei. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein zwischen 50 und 75° C. siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aufgenommen. Es wird bei der fraktionierten Destillation des Petroleums gewonnen und bildet eine farblose, leicht bewegliche, leicht flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von 0,640—0,670 spez. Gewicht. Der Geruch soll entfernt an Petroleum erinnern, aber keineswegs unangenehm, senfartig oder teerartig sein, widrigenfalls ein aus Braunkohlen dargestelltes Präparat vorliegen könnte. — Es erstarrt nicht bei 0° und unterscheidet sich dadurch von dem bei 0° kristallisierenden Benzol.

Es erübrigt noch, hinzuzufügen, daß die Technik unter dem Namen Benzin die zwischen 80 und 110° C. siedenden Anteile des Petroleums versteht und einem Präparat mit den von dem Arzneibuche geforderten Eigenschaften den Namen „Petroleumäther“ beilegt. In der Handhabung mit niedrig siedenden Petroleumdestillaten sei man recht vorsichtig, da ihre Dämpfe sehr leicht und auf weite Entfernungen entzündlich sind und mit Luft explosive Gemenge geben. Man beachte, daß über den Verkehr mit diesen Kohlenwasserstoffen gesetzliche Vorschriften bestehen.

Beim Waschen von Zeugstoffen in Benzin tritt elektrische Erregung ein, die sich bis zur Selbstentzündung steigern kann. Ein geringer Zusatz einer benzinlöslichen Seife (Magnesiaseife) hebt die elektrische Erregung auf, weil die Seife das Benzin leitend macht.

Paraffinum liquidum wird aus den zwischen 300—390° C. übergehenden Destillationsanteilen des Petroleums gewonnen. Dieselben werden wiederholt mit konz. Schwefelsäure behandelt, um alle organischen Substanzen, die nicht Glieder dieser Reihe sind, hinwegzuschaffen. Hierauf beseitigt man die Schwefelsäure durch Waschen mit dünner Sodaaugment, entfärbt das Produkt mit Tierkohle, läßt die festen Paraffine durch Ausfrieren sich abscheiden und unterwirft die flüssigen Anteile einer fraktionierten Destillation. Die von 360° C. ab übergehenden Anteile werden aufgefangen und bilden das *Paraffinum liquidum*. Es ist eine öartige, klare, farblose Flüssigkeit von mindestens 0,880 spez. Gewicht, welche bei 360° C. noch nicht zum Sieden gelangt.

Prüfung. Das *Paraffinum liquidum* soll keine riechenden und fluoreszierenden Bestandteile enthalten. Spez. Gewicht und Siedepunkt sollen nicht unter die vorgeschriebenen Zahlen sinken.

Werden 3 ccm flüssiges Paraffin mit 3 ccm konz. Schwefelsäure gemischt, unter öfterem Umschütteln 10 Minuten lang der Wasserbadwärme ausgesetzt, so darf nur geringe Braunfärbung der Säure eintreten, widrigenfalls organische Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sind, anwesend sind. — Weingeist, der mit dem Paraffinöl gekocht wurde, soll blaues Lackmuspapier nicht röten. (Schwefelsäure, aber auch organische Säuren, z. B. Oelsäure.)

Paraffinum solidum. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein gereinigtes Ozokerit aufgenommen, welches man zweckmäßiger als „Ceresin“ zu bezeichnen hätte. Man erhält es, indem man das natürlich vorkommende Ozokerit zuerst mit Schwefelsäure, sodann mit Natronlauge behandelt und mit Tierkohle entfärbt. Dieses Ceresin ist eine harte, körnige, bei 74–80° C. schmelzende Masse.

Unterwirft man das Ceresin der Destillation, so geht es in durchscheinendes, nicht körniges „Paraffin“ über. Das nämliche durchscheinende Paraffin friert beim Abkühlen der Braunkohlendestillate (s. S. 302 und S. 303) aus. Man beachte also: Ceresin ist körnig, nicht durchscheinend, Paraffin ist weicher und durchscheinend. Wichtig ist, daß das arzneilich zu verwendende Ceresin (Paraffinum solidum) zwischen 74 und 80° C. schmelze. Niedriger schmelzendes ist zu verwerfen, weil die damit hergestellte Paraffinsalbe bei Sommertemperatur nicht genügend konsistent ist.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht, wie unter Paraffinum liquidum angegeben. Pharmazeutische Verwendung findet das feste Paraffin zur Bereitung von *Unguentum Paraffini* und der *Charta paraffinata*. In der Technik dient es zur Kerzenfabrikation, zum Imprägnieren von Streichhölzern, als Zusatz zu Kautschukmasse u. s. w.

Das natürlich vorkommende *Ozokerit*, Erdwachs, besteht fast ganz aus Kohlenwasserstoffen (s. vorher). In gereinigtem und gebleichtem Zustande führt es den Namen Ceresin.

Vaseline. Der bei der Destillation des Petroleums hinterbleibende Rückstand wird einem Reinigungsprozeß mit Schwefelsäure und Natronlauge (s. Paraffinum liquidum S. 303), sowie einer Behandlung mit Tierkohle unterworfen und alsdann als „Vaseline“ in den Verkehr gebracht. Vaseline besteht aus Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; das für sie Charakteristische ist, daß sie trotz ihrer zähen Konsistenz nicht zur Ausscheidung fester Partikel neigt, und daß sie bei Sommerwärme wohl weicher, aber nicht flüssig wird.

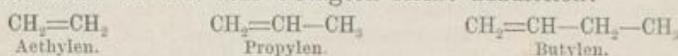
Vaseline wird nicht bei reinen gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen, sondern bei Destillation von kohligen Substanzen gewonnen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Solche mit doppelter Bindung. C_nH_{2n} .

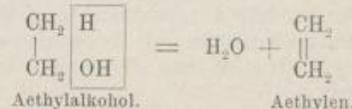
C_2H_4 Aethylen	C_5H_{10} Amylen
C_3H_6 Propylen	C_6H_{12} Hexylen
C_4H_8 Butylen	C_7H_{14} Heptylen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe charakterisieren sich dadurch, daß sie ein Kohlenstoffatompaar in doppelter Bindung enthalten. Sie unterscheiden sich daher von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Ihre allgemeine Formel ist demnach C_nH_{2n} . Ihre Konstitution ist aus dem Gesagten leicht abzuleiten:

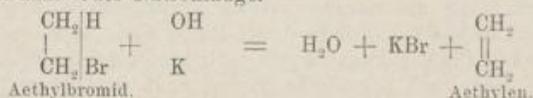


Allgemeine Bildungsweisen.

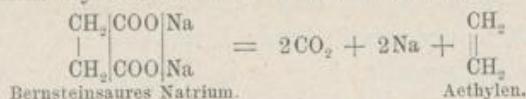
1. Durch Destillation der einwertigen Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Schwefelsäure, Chlorzink.



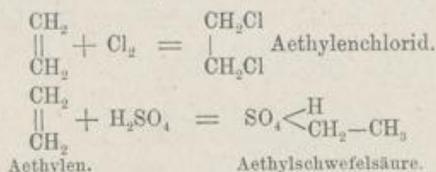
2. Durch Erhitzen der Monohalogenide der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge.



3. Durch Elektrolyse der Salze der zweibasischen Säuren.

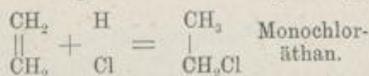


Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Glieder dieser Reihe den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich. Die niederen sind kondensierbare Gase, die mittleren Flüssigkeiten, die höheren — von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ab — feste Körper. — Chemisch sind sie dadurch charakterisiert, daß sie, unter Uebergang der doppelten Bindungen in einfache, direkt zwei einwertige Atome oder Reste zu binden (addieren) vermögen. Sie verbinden sich beispielsweise direkt mit Chlor, Brom, Jod, auch mit Schwefelsäure:



Da die Additionsprodukte mit Cl, Br, Jod ölartige Flüssigkeiten sind, so hat die ganze Reihe aus diesem Grunde auch den Namen der Olefine, d. i. „Oelerzeuger“ bekommen; das Aethylen C_2H_4 trägt den Namen „ölbildendes Gas“.

In gleicher Weise verbinden sich die Olefine mit HCl, HBr und HI und geben so die Monohalogenderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe

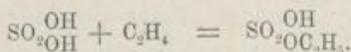


Aethylen (Aethen), C_2H_4 , ölbildendes Gas, *Aethylenum*, entsteht bei der Destillation vieler organischer Substanzen, ist z. B. ein normaler Bestandteil des Leuchtgases. Praktisch wird es durch Erhitzen von Aethylalkohol (Spiritus Vini) mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

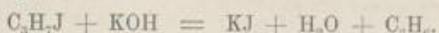
Man mischt in einem geräumigen Kolben 1 Vol. Alkohol von 80% mit 3 Vol. konz. Schwefelsäure, läßt einige Zeit stehen, gibt so viel trockenen, gereinigten Sand hinzu, daß ein dünner Brei entsteht (um das Schäumen zu vermeiden), und erhitzt im Sandbade. Das entweichende Gas wird erst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure gewaschen.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von unangenehm süßlichem Geruch. Durch Druck und Kälte kann es verflüssigt werden. Entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme.

Mit Chlor, Brom und Jod verbindet es sich direkt zu Aethylenchlorid, — Bromid, — Jodid, mit Schwefelsäure vereinigt es sich zu Aethylschwefelsäure (s. oben)



Propylen (Propen), C₃H₆, oder CH₂=CH-CH₃, ist gleichfalls im Leuchtgas enthalten und wird durch Erwärmen von Propyljodid mit alkoholischem Kali gewonnen.



Es ist ein Gas von ähnlichen Eigenschaften wie Aethylen.

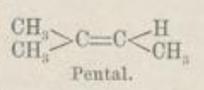
*1. C₄H₈ - C₄H₈ - C₄H₈
2. C₄H₈ - C₄H₈ - C₄H₈
3. (C₄H₈)₂ - C₄H₈*

Butylene (Butene), C₄H₈. Es sind 3 Butylene bekannt, welche sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind.

*C₅H₁₀ - C₅H₁₀ - C₅H₁₀
1. isom. Terglen
2. isomer mit Pental*

Amylene (Pentene), C₅H₁₀. Es sind 5 Amylene bekannt. Eins derselben, das Trimethyläthylen, wird unter dem Namen „Pental“ als Anästhetikum angewendet. Man erhält es durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (P₂O₅, H₂SO₄) auf tertiären Amylalkohol. Farblose, wie Petroläther riechende Flüssigkeit, bei 37—38° C. siedend, leicht entzündlich.

Strukturformeln f. Pental V. 11.



Die übrigen Glieder dieser Reihe bieten uns praktisches Interesse nicht, es genügt, auf ihre Existenz hingewiesen zu haben.

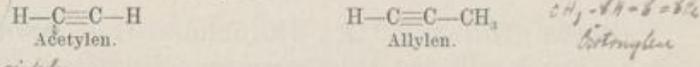
H. 1307.

b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung. C_nH_{2n-2}

Die Kohlenwasserstoffe in der Kohlenwasserstoffreihe sind in zwei Klassen eingeteilt: die gesättigten Kohlenwasserstoffe (Alkane) und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Alkene und Alkine). Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind weiter unterteilt in Alkene (mit doppelter Bindung) und Alkine (mit dreifacher Bindung). Die Alkine sind die Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung. Die Glieder dieser Reihe charakterisieren sich dadurch, daß in ihnen ein Kohlenstoffatompaar in dreifacher Bindung enthalten ist. Ihre allgemeine Formel ist daher C_nH_{2n-2}.

C ₂ H ₂	Acetylen	C ₅ H ₈	Valerylen
C ₃ H ₄	Allylen	C ₆ H ₁₀	Hexoylen
C ₄ H ₆	Krotonylen		

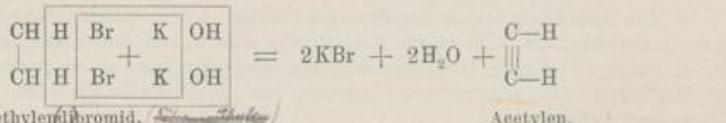
Die Glieder dieser Reihe charakterisieren sich dadurch, daß in ihnen ein Kohlenstoffatompaar in dreifacher Bindung enthalten ist. Ihre allgemeine Formel ist daher C_nH_{2n-2}



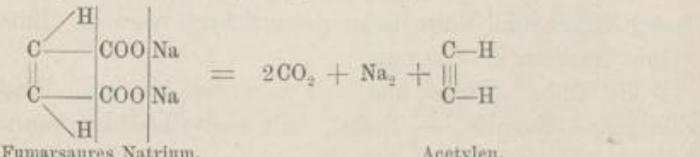
Allgemeine Bildungsweisen.

1. Aus den Halogenadditionsprodukten der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine) durch Einwirkung von alkoholischem Kali.

*C₂H₄ + 2Br = C₂H₄Br₂
C₂H₄ + 2Br = C₂H₄Br₂
C₂H₄ + 2Br = C₂H₄Br₂*

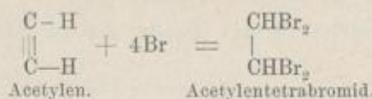


2. Durch Elektrolyse der Salze ungesättigter Säuren, z. B.



Der ungesättigte Charakter dieser Verbindungen prägt sich darin aus, daß dieselben im stande sind, unter Uebergang der dreifachen

Bindungen in einfache, noch vier einwertige Elementaratome zu binden, z. B.

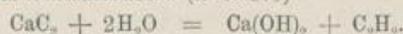


Besonders charakteristisch ist ferner ihre Eigenschaft, beim Durchleiten durch ammoniakalische Kupferoxydullösung oder alkoholische Silbernitratlösung feste Niederschläge zu geben, welche explosiv sind, und aus denen durch Erhitzen mit Salzsäure die Acetylene wieder in Freiheit gesetzt werden.

Von Wichtigkeit für uns sind nur die beiden ersten Glieder, das Acetylen und Allylen.

Acetylen (Aethin), C_2H_2 oder $\text{CH}\equiv\text{CH}$, entsteht beim Durchleiten vieler organischer Verbindungen (Methan, Alkohol, Aether) in Dampfform durch glühende Röhren. Es ist im Leuchtgas enthalten und bildet sich aus diesem beim sog. Zurückschlagen der Flammen der *Bunsenschen* Brenner.

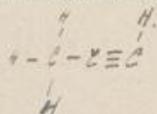
Gegenwärtig wird das Acetylen in sehr bequemer Weise dargestellt durch Einwirkung von Wasser auf Calciumkarbid (s. S. 179)

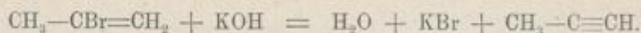


1 Kilo Calciumkarbid kann theoretisch rund 350 Liter Acetylen liefern, in der Praxis werden 280—300 Liter erhalten, weil das Calciumkarbid niemals ganz rein ist.

Es ist ein farbloses Gas von süßlichem Geruch und schwach giftigen Eigenschaften. Entzündet verbrennt es mit stark rußender Flamme. Läßt man eine Mischung von 3 Vol. Acetylen und 2 Vol. Luft aus einer engen Oeffnung ausströmen, so erhält man eine blendend weiße Flamme. Gemische von Luft und Acetylen sind stärker explosiv als Gemische von Luft und Leuchtgas. Beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung oder in ammoniakalische Kupferchlorürlösung entstehen Niederschläge von Acetylen Silber (weiß) $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ bzw. Acetylenkupfer (rot) $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$, welche mit Energie explodieren. Durch einen Druck von 48 Atmosphären kann Acetylen bei $+1^\circ\text{C}$. zu flüssigem Acetylen komprimiert werden. Dieses ist als eine explosive Verbindung aufzufassen. Eine an einem Punkte seiner Masse eintretende Zersetzung pflanzt sich mit großer Schnelligkeit durch die ganze Masse hindurch fort. Eingeatmet erzeugt Acetylen Kopfschmerz und Schwindel. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direkt zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_4$. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Aethylen und Aethan übergeführt. — Es wurde von *Berthelot* durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff mittels des elektrischen Funkens erhalten und ist der erste Kohlenwasserstoff, der aus seinen elementaren Bestandteilen (C und H) dargestellt worden ist.

Allylen (Propin), C_3H_4 oder $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobrompropylen





Es ist ein dem Acetylen sehr ähnliches Gas.

Die übrigen Glieder dieser Reihe haben für uns keine praktische Wichtigkeit.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

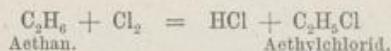
*Äthyl 9. 14.
Kohlenwasserstoffe
S. 156.*

Werden die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch Halogene ersetzt, so entstehen die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe. Und zwar kann die Ersetzung der H-Atome durch Halogenatome schrittweise vor sich gehen, d. h. die H-Atome können teilweise, aber auch vollständig durch Halogene vertreten werden, z. B. CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

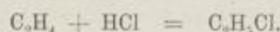
Chlorderivate.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch direkte Einwirkung von Chlor auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B.



2. Durch Addition von Chlorwasserstoffsäure zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.

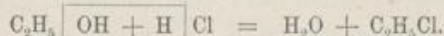


3. Durch Addition von Chlor zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.

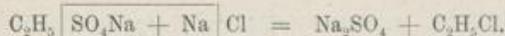


(Hier entstehen Di-substitutionsprodukte.)

4. Durch Behandlung von Alkoholen mit Chlorwasserstoffsäure.

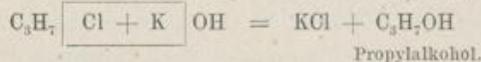
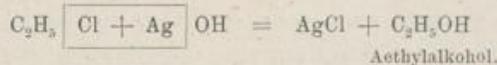


5. Durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Chloriden, z. B.

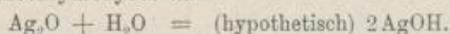


Aethylschwefelsaures Natrium.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe sind zum Teil ätherisch riechende Flüssigkeiten, zum Teil auch feste Körper. Die Halogene lassen sich in ihnen ohne Zerstörung des Moleküls in der Regel nicht nachweisen. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie sämtlich in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd¹⁾ oder Kalihydrat entstehen Alkohole, z. B.:

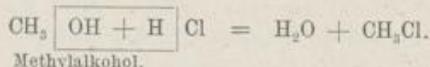


¹⁾ Im feuchten Silberoxyd nimmt man die Existenz des in reinem Zustande noch nicht dargestellten Silberhydroxydes an.



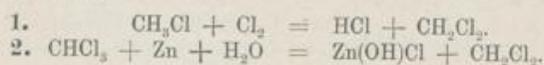
Es sind durchweg brennbare Substanzen, die mit grünesäumter Flamme brennen.

Monochlormethan, CH_3Cl , *Methylum chloratum*. Chlormethyl, Methylchlorid, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Methan. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol.



Es ist ein farbloses, süßlich riechendes Gas, welches durch Kälte und Druck zu einer bei -22°C . siedenden Flüssigkeit sich verdichten läßt. Es findet ausgedehnte Verwendung in der Teerfarbenindustrie, in der Therapie als Kälteanästhetikum. *Leipzig in Chloroform in Formel ist nicht genau. Wird mit grünesäumter Flamme*

Dichlormethan, CH_2Cl_2 , *Methylenum chloratum*, Methylenchlorid, entsteht 1. durch Einwirkung von Chlor auf Monochlormethan, oder 2. durch Reduktion von Chloroform mittels Zink.



Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 40°C . siedet. Ist als Ersatz des Chloroforms empfohlen worden, hat sich aber nicht bewährt.

Trichlormethan, CHCl_3 , *Chloroformium*, wurde 1831 von *Liebig* bei der Zersetzung von Chloral mit Kalilauge entdeckt und fast zu gleicher Zeit von *Soubeyran* durch Destillation von Chlorkalklösung mit Alkohol erhalten. Die anästhesierende (einschläfernde) Wirkung desselben wurde 1847 von *Simpson* zuerst beobachtet.

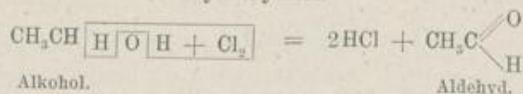
Man kann das Chloroform erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Dichlormethan



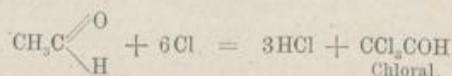
Praktisch dargestellt wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Alkohol. *(siehe Rezeptur)*

Darstellung. 1. Ein Gemenge von 3 Tl. Alkohol, 100 Tl. Wasser und 50 Tl. Chlorkalk wird in einer kupfernen Blase auf $60-70^\circ \text{C}$. erwärmt gehalten. Das übergehende Destillat scheidet sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die untere aus Chloroform besteht. Man reinigt dasselbe zunächst durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure, wäscht es, um die freie Säure zu entfernen, mit dünner Sodalösung, hierauf mehrmals mit Wasser, entwässert es durch Schütteln mit trockenem Calciumchlorid und rektifiziert aus dem Wasserbade.

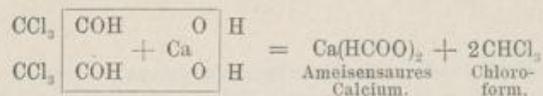
Die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol kann man sich in folgender Weise erklären: Der Chlorkalk wirkt durch seinen Gehalt an wirksamem Chlor (s. S. 60) und ferner durch den ihm stets beigemengten Aetzkalk. Durch das Chlor wird der Alkohol zunächst zu Aldehyd oxydiert.



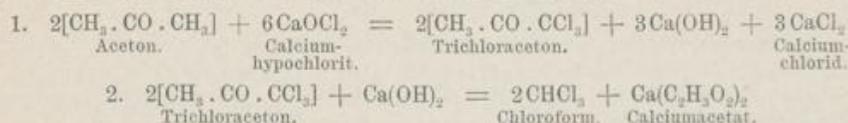
Dieser wird durch weitere Einwirkung von Chlor in Trichloraldehyd oder Chloral umgewandelt.



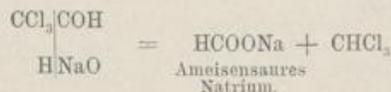
Durch die Einwirkung des Aetzkalkes wird das Chloral gespalten in Chloroform und ameisensaures Calcium.



2. Chloroform wird auch dargestellt durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton. Es bildet sich zunächst Trichloracetone, welches durch Einwirkung von Calciumhydroxyd in Chloroform und Calciumacetat gespalten wird:

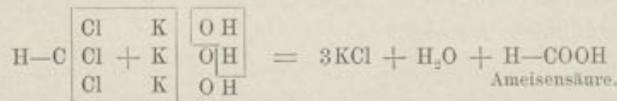


3. Sehr reines Chloroform wird in neuerer Zeit auch durch Zersetzen des jetzt leicht rein erhaltenen Chlorals durch Natronhydrat dargestellt (Chloralchloroform).



4. Chloroform-Pictet ist das unter Anwendung sehr starker Kälte (-100°C .) durch Kristallisation gereinigte Chloroform.

Das Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. Durch starke Abkühlung (unter -70°C .) kann es kristallisiert erhalten werden. In Wasser ist es so gut wie gar nicht löslich, erteilt demselben aber seinen Geruch und Geschmack. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Es ist nicht, wie Aether oder Alkohol, leicht entzündlich, seine Dämpfe verbrennen jedoch mit grünlicher Flamme unter Entwicklung von Salzsäure. Mit Kalilauge erhitzt, geht es in Ameisensäure über.



Unter dem Einfluß von Licht und Luft zersetzt es sich leicht; es tritt ein Geruch nach Chlor oder ein diesem ähnlicher Geruch nach Phosgen COCl_2 auf; das Chloroform nimmt dabei ferner saure Reaktion an. Ein kleiner Zusatz von Alkohol (0,5%) ist im stande, diese Veränderungen sehr lange Zeit hinauszuschieben. Aus diesem Grunde hat das Arzneibuch ein Chloroform rezipiert, welches etwa 1,0% Alkohol enthält. Reines Chloroform hat nämlich bei 15°C . das spez. Gewicht 1,500 und siedet bei $60,5^\circ \text{C}$. Das von dem Arzneibuche rezipierte Präparat soll ein spez. Gewicht von 1,485—1,489 besitzen und zwischen 60 und 62°C . sieden bzw. vollständig bei dieser Temperatur überdestillieren. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß ein Alkoholgehalt vorgeschrieben ist. Um die Einwirkung von Luft und Licht abzuschwächen, soll es in gut geschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Treffen Chloroform-

dämpfe mit offenen Flammen zusammen, so entwickeln sich Salzsäuredämpfe, welche die Schleimhäute stark reizen.

Prüfung. Wird ein wenig Chloroform mit alkoholischem Kalihydrat und schwefelsaurem Anilin erhitzt, so soll ein widerlicher Geruch nach Isocyanphenyl (Isonitril) auftreten. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung



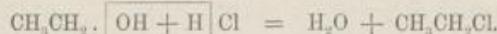
Die Prüfung bezweckt, eine etwaige Verwechslung mit dem sonst sehr ähnlichen Aethylidenchlorid CH_2CHCl_2 , welches diese Reaktion nicht gibt, festzustellen. — Wasser, welches mit 2 Raumteilen Chloroform durchgeschüttelt wurde, soll blaues Lackmuspapier nicht röten (Ameisensäure, Salzsäure) und, wenn man es auf ein gleiches Volum der volumetrischen Silbernitratlösung schichtet, keine Trübung erzeugen (Chlor, Salzsäure). — Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so soll weder eine Bläuung derselben noch eine violette Färbung des Chloroforms (durch Jod) eintreten (freies Chlor). — Es soll kein Phosgen enthalten, das durch widerlichen erstickenden Geruch erkannt werden würde. — Werden 20 ccm Chloroform mit 15 ccm reiner konz. Schwefelsäure in einem mit Glasstopfen versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Gefäß von 3 cm lichtem Durchmesser öfter durchgeschüttelt, so soll nach Verlauf einer Stunde eine Färbung der Schwefelsäure nicht eintreten. Das Chloroform verhält sich gegen Schwefelsäure wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe; es wird durch dieselbe nicht verändert, wohl aber werden Chloride des Aethans und des Pentans (Aethylidenchlorid und Amylchlorid, letzteres aus fuseligem Alkohol herkommend) unter Bräunung angegriffen.

In der Technik wird das Chloroform wesentlich als Auflösungsmittel benützt, so z. B. zum Lösen von Guttapercha; eine Lösung von reiner Guttapercha in Chloroform wird in der Therapie unter dem Namen „*Traumaticin*“ bisweilen angewendet.

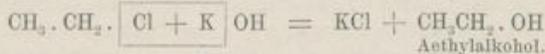
Tetrachlormethan, CCl_4 , *Carboneum tetrachloratum*, Tetrachlorkohlenstoff, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform und ist eine diesem in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Siedepunkt 77°C ., spez. Gewicht 1,599.

Ein technisches Präparat (Katharin), welches zur Extraktion von Fetten etc. aus Samen, auch als Fleckenreinigungsmittel angewendet wird, wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf erwärmten Schwefelkohlenstoff. Als Nebenprodukt entsteht Schwefelchlorid SCl_2 . Vorgang: $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{SCl}_2 + \text{CCl}_4$.

Monochloräthan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, *Aethylum chloratum*, *Aether chloratus*, Aethylchlorid, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethylalkohol erhalten:

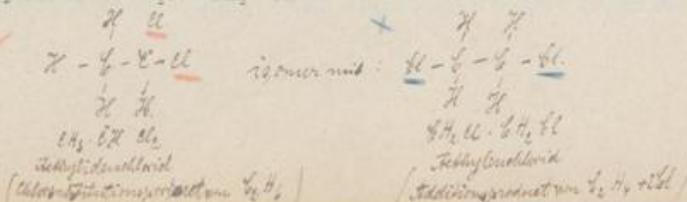


Es ist eine ätherische, bei $+11-12^\circ \text{C}$. siedende Flüssigkeit, die mit Kalilauge sich zu Aethylalkohol umsetzt:



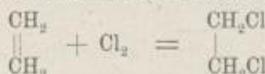
Das Aethylchlorid wird als Kälteanästhetikum, d. h. zur Erzeugung örtlicher Temperaturniedrigung durch Aufstäuben auf die Haut angewendet.

Dichlor(1)äthan (Aethidenchlorid), CH_2CHCl_2 , *Aethylidenum chloratum*, Aethylidenchlorid, wird durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan erhalten. Es bildet sich ferner als Nebenprodukt bei der Chloralfabrikation. Es ist eine farblose, dem Chloroform äußerlich sehr ähnliche Flüssigkeit, die wohl einmal mit diesem verwechselt werden könnte. Beide Körper unterscheiden sich durch die bei Chloroform angegebene Isonitrilreaktion. Siedepunkt 59°C ., spez. Gewicht 1,198. Wirkt anästhesierend. Isomer mit diesem Körper ist das symmetrische Dichloräthan oder Aethylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$.



*Halogenabstraktion
Produkte sind
Aethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$*

Aethylenchlorid (Dichlor-1-2-äthan), $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, *Aethylenum chloratum*, *Liquor hollandicus*. Dieser auch unter dem Namen „Oel der holländischen vier Chemiker“ bekannte Körper entsteht durch direktes Zusammenleiten gleicher Volume trockenen Chlor- und trockenen Aethylengases. Unter Selbsterwärmung verbinden sich beide Gase zu einer ölartigen Flüssigkeit.



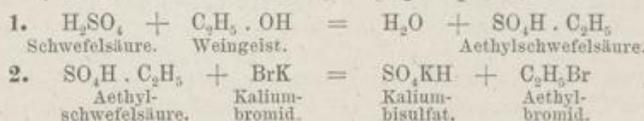
Dieselbe wird mit etwas Sodalösung gewaschen und dann über Calciumchlorid rektifiziert. Das Aethylenchlorid bildet eine klare, ölartige, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Alkohol, Aether und fetten Oelen mischt. Siedepunkt 85°C ., spez. Gewicht 1,247 bei 18°C .

Prüfung auf Säuren, freies Chlor wie bei Chloroform. Gibt nicht die Isonitrilreaktion!

Die weiteren Chlorderivate des Aethans, sowie diejenigen der höheren Kohlenwasserstoffe haben für uns kein praktisches Interesse, es muß daher auf ein näheres Eingehen verzichtet werden.

Die Bromsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe werden analog den Chlorderivaten gebildet und besitzen die analoge Zusammensetzung. Von ihnen interessiert uns nur das Aethylbromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, und das dem Chloroform entsprechend zusammengesetzte Bromoform CHBr_3 .

Monobromäthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, *Aether bromatus*, Aethylbromid, Bromäthyl, ist nach der Vorschrift des Arzneibuches durch Destillation einer Mischung von Weingeist, Schwefelsäure und Kaliumbromid darzustellen. (Nicht aus Alkohol und Bromphosphor!)



Die mit Hilfe von Bromphosphor dargestellten Präparate wirken giftig! Wasserklare, ätherisch riechende Flüssigkeit, spez. Gewicht 1,453 bis 1,457, Siedepunkt $38-40^\circ\text{C}$., enthält etwa 1% Alkohol der besseren Haltbarkeit wegen. Ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Wird als Anästhetikum benützt.

Prüfung. 5 ccm Aethylbromid, mit 5 ccm Schwefelsäure geschüttelt, dürfen letztere binnen einer Stunde nicht färben (Phosphor- und Schwefelverbindungen, auch Fuselölderivate). — Wasser, welches mit Aethylbromid geschüttelt wurde, reagiere nicht sauer und werde durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt (Bromwasserstoff).

Tribrommethan, CHBr_3 , *Bromoform*, ist ein völliges Analogon des Chloroforms.

Darstellung. Man löst 72 Tl. Kaliumbromid in 150 Tl. Wasser, gibt 12 Tl. Aceton sowie eine Anreibung von 60 Tl. Chlorkalk (35%ig) mit genügend Wasser hinzu. Man destilliert unter Einleiten von Wasserdampf. Wenn ölige Tropfen nicht mehr übergehen, gibt man nochmals 6 Tl. Aceton und eine Anreibung von 60 Tl. Chlorkalk zu und destilliert von neuem. Dies wiederholt man noch zweimal. — Das übergegangene

Bromoform wird, wie bei Chloroform angegeben, gereinigt, d. h. man wäscht es mit Wasser, dann mit konz. Schwefelsäure, entsäuert mit Sodalösung, entwässert mit geschmolzenem Calciumchlorid und rektifiziert unter Zusatz einer kleinen Menge Mandelöl.

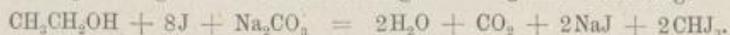
Spezifisch schwere, farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit von süßlichem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, leicht in Aether und Weingeist löslich. Siedepunkt 148—150° C. Wird durch Abkühlung auf 0° fest und schmilzt dann bei +7° C. Das spez. Gewicht des absoluten Präparats ist 2,9045 bei 15° C. Da das reine Bromoform sich unter Einwirkung von Licht und Luft leicht zersetzt unter Braunfärbung, so schreibt das Arzneibuch, um diese Zersetzung zu vermeiden, ein Bromoform mit einem Gehalt von etwa 4% Weingeist vor; das spez. Gewicht dieses officinellen Bromoforms ist 2,829—2,833 bei 15° C. — Das Bromoform gibt die Isonitrilreaktion ebenso wie das Chloroform, s. S. 311.

Prüfung. 1. Mit gleichen Raumteilen Bromoform geschütteltes Wasser soll blaues Lackmuspapier nicht sofort röten (freie Säure) und, wenn es vorsichtig auf verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird, eine Trübung nicht hervorrufen (Bromwasserstoff). — 2. Beim Schütteln von 2 ccm Bromoform und 2 ccm Wasser mit 0,5 ccm Jodzinkstärkelösung soll sofort weder die Stärkelösung gebläut, noch das Bromoform violett gefärbt werden (freies Brom). Beim Schütteln gleicher Mengen Bromoform und konz. Schwefelsäure in einem zuvor mit konz. Schwefelsäure gespülten Glase soll die Schwefelsäure innerhalb 10 Minuten nicht gefärbt werden (fremde Bromverbindungen, zersetzte Präparate, s. Chloroform).

Die Jodsubstitutionsprodukte entstehen im allgemeinen nach denselben Methoden wie die Chloroderivate. Doch führt die direkte Einwirkung von Jod auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe wegen der reduzierenden Eigenschaften der gebildeten Jodwasserstoffsäure nur bei Anwesenheit von Jodsäure JO_3H oder Quecksilberoxyd HgO zum Ziel. Erstere setzt sich mit Jodwasserstoffsäure zu Jod um: $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{JH} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$, letzteres bildet mit ihr unlösliches Merkurijodid HgJ_2 . Von allen Jodderivaten hat für uns nur das dem Chloroform entsprechende Jodoform CHJ_3 praktisches Interesse.

Trijodmethan, CHJ_3 , *Jodoform*, wurde 1822 entdeckt und für Jodkohlenstoff gehalten. Es entsteht bei der Einwirkung von Jod + Alkalien auf viele organische Körper, z. B. Alkohol, Aceton (!), Aldehyd, Milchsäure, Zucker, Dextrin, Eiweiß.

Darstellung. 1. Zu einer Auflösung von 2 Tl. kristallisierter Soda in 10 Tl. Wasser setzt man 1 Tl. Alkohol, erwärmt das Gemisch auf etwa 70° C. und bringt nun in kleinen Portionen nach und nach 1 Tl. Jod hinein. Nach jedesmaligem Jodzusatz wird umgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit schießt das Jodoform in kleinen gelben, glänzenden Kristallen an. Die Reaktion erfolgt analog der Chloroformbildung nach folgender Gleichung:



In der Praxis aber verlaufen mehrere Reaktionen nebeneinander, es bilden sich nebenbei noch Ameisensäure, Essigsäure und Jodsäure, so daß die theoretische Ausbeute niemals erzielt wird, sondern etwa nur 20% des in Arbeit genommenen Jods

als Jodoform gewonnen werden. — Die erhaltenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier abgepresst und möglichst schnell an einem gegen Licht geschützten Orte getrocknet. Durch Einleiten von Chlor in die Mutterlauge kann man noch weitere Mengen Jodoform erhalten, indem das Chlor aus den Jodsalzen Jod in Freiheit setzt, welches nun wieder Jodoform bilden kann. Benützt man an Stelle der Soda entsprechende Mengen kohlen-sauren oder doppeltkohlen-sauren Kaliums, so kann man die Mutterlauge auch auf Kaliumjodid verarbeiten. Man konzentriert sie zu diesem Zwecke, setzt Jod bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzu, dampft zur Trockne, glüht mit Kohle, löst das Glühprodukt in Wasser und engt die Lösung zur Kristallisation ein. Vergl. S. 67.

2. Ein sehr reines Jodoform erhält man auch durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Kaliumjodid durch den elektrischen Strom.

Das Jodoform bildet zitronengelbe, glänzende, sechseckige Blättchen oder Tafeln, welche fettig anzufühlen sind und einen durchdringenden, safranartigen Geruch verbreiten. Sein spez. Gewicht ist fast 2,00. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 120° C. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie man aus seinem starken Geruche schließen muß; bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es; rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Ausscheidung von Jod. In Wasser ist es unlöslich, kann aber mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destilliert werden (event. eine Reinigungsmethode). Es löst sich in 50 Tl. kaltem oder etwa 10 Tl. siedendem Alkohol, auch in 5,2 Tl. Aether. Der Geruch des Jodoforms ist ein stark anhaftender. Gefäße, in denen Jodoform enthalten war, desodoriert man am besten mit alkoholischer Kalilauge. — Als Mittel, den Geruch zu verdecken, wird namentlich das Cumarin bezw. die Tonkabohne empfohlen.

Prüfung. Das Jodoform soll beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. Ein Rückstand könnte von den bei der Bereitung in Anwendung kommenden Alkalien herühren. — Mit Jodoform geschütteltes Wasser soll nach dem Filtrieren weder durch Silbernitrat (Natriumjodid), noch durch Baryumnitratlösung (Natriumkarbonat) getrübt werden.

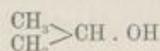
Dijodoform, C_2J_4 , als Ersatz des Jodoforms empfohlen, ist Tetraiodäthylen und wird durch Einwirkung von Jod auf Dijodacetylen C_2J_2 erhalten. Gelbe prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 192° C.

Alkohole.

Die Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, daß in diesen ein oder mehrere H-Atome durch die Hydroxylgruppe —OH ersetzt sind. Je nach Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Alkohole entweder einwertig (einatomig), oder mehrwertig (mehratomig). Betrachten wir zunächst die einwertigen Alkohole, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen herleiten. — Ihre Anzahl wird nach der hier gegebenen Erklärung mindestens ebenso groß sein müssen als die der möglichen Kohlenwasserstoffe. Sie wird indessen noch bedeutend größer durch eigentümliche Isomerieverhältnisse, die sich für diese Körper ergeben.

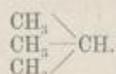
B. 24
H. 46

Der vom Methan CH_4 sich ableitende Methylalkohol wird die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ besitzen, ebenso kann kein Zweifel sein, daß der vom Aethan CH_3-CH_3 derivierende Aethylalkohol die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ haben muß. Anders liegen die Verhältnisse schon beim nächsten Kohlenwasserstoff, bei dem Propan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Hier bieten sich uns zwei Möglichkeiten: Entweder können wir die Substitution vornehmen in einer der beiden CH_3 -Gruppen und wir erhalten dann den Körper $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, oder aber wir können ein H-Atom der CH_2 -Gruppe ersetzen und werden dann zu der Verbindung

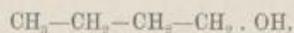


gelangen. Beide Körper sind nach unserer Erklärung Alkohole und, weil sie vom Propan sich herleiten, Propylalkohole; sie unterscheiden sich voneinander jedoch dadurch, daß der erstere durch Substituierung eines H-Atomes der CH_3 -Gruppe entstanden ist, also die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ enthält, während bei dem anderen die Ersetzung durch die Hydroxylgruppe innerhalb einer CH_2 -Gruppe stattfand und er somit die Gruppe $=\text{CH} \cdot \text{OH}$ enthält.

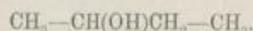
Bei dem nächsten Kohlenwasserstoff, dem Butan, komplizieren sich diese Verhältnisse noch weiter. Das Butan existiert in zwei isomeren Modifikationen als normales Butan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und als Isobutan



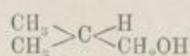
Bei dem normalen Butan befinden wir uns in der gleichen Lage wie beim Propan, wir können die Substitution in einer CH_3 -Gruppe oder in einer der beiden CH_2 -Gruppen vornehmen; wir erhalten im ersteren Falle die Verbindung



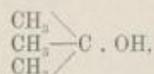
im letzteren die Verbindung



Bei der Ableitung eines Alkohols vom Isobutan gelangen wir zu vollkommen neuen Resultaten. Wir können hier die Substituierung entweder in einer CH_3 -Gruppe oder in der CH-Gruppe vornehmen und gelangen zu den Verbindungen



und



Die letztere Verbindung namentlich erregt unser Interesse deshalb, weil sie aus dem Isobutan durch Substituierung des H-Atomes der CH-Gruppe entstanden ist, mithin die Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$ enthält. — Bei den höheren Kohlenwasserstoffen vergrößert sich die Zahl der möglichen isomeren Alkohole ausserordentlich: trotzdem ist es ziemlich leicht, einen Ueberblick über dieselben zu gewinnen. Wir teilen nämlich alle Alkohole ein in: primäre, sekundäre und tertiäre.

Primäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_3 -Gruppe durch OH; sie enthalten daher die ihnen eigentümliche Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (primär alkoholische Gruppe). *Handwritten note: Primäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH3-Gruppe durch OH; sie enthalten daher die ihnen eigentümliche Gruppe -CH2.OH (primär alkoholische Gruppe).*

Sekundäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_2 -Gruppe; sie enthalten daher die charakteristische Gruppe $=\text{CH}(\text{OH})$ (sekundär alkoholische Gruppe). *Handwritten note: Sekundäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH2-Gruppe durch OH; sie enthalten daher die charakteristische Gruppe =CH(OH) (sekundär alkoholische Gruppe).*

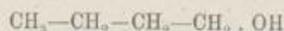
Tertiäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes in einer CH-Gruppe: sie enthalten daher die tertiär alkoholische Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$. *Handwritten note: Tertiäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes in einer CH-Gruppe durch OH; sie enthalten daher die tertiär alkoholische Gruppe ≡C.OH.*

Primäre Alkohole.
 $\text{H}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
 Methylalkohol.
 $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
 Äthylalkohol.
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
 Primärer Propylalkohol.

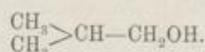
Sekundärer Alkohol.
 $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{OH}$
 Sekundärer
 oder Isopropylalkohol.

Tertiärer Alkohol.
 $\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{OH}$
 Tertiärer Butylalkohol.

Indessen wäre es trotz dieser Einteilung oft nicht möglich, verschiedene isomere Alkohole scharf auseinanderzuhalten. So existieren beispielsweise 2 primäre Butylalkohole von den Formeln



und



Um diese Isomerien zum Ausdruck zu bringen, leitet man alle einwertigen Alkohole vom Methylalkohol oder Karbinol CH_3OH ab. Man könnte danach die erstere Verbindung als Normalpropylkarbinol bezeichnen, weil sie Karbinol ist, in welchem ein H-Atom durch den normalen Propylrest $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ersetzt wurde. Den zweiten Körper benennt man nach dem gleichen Prinzip als Isopropylkarbinol; alle vier Butylalkohole würden danach in folgender Weise auseinanderzuhalten sein:

1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
 Normaler Butylalkohol oder
 normaler Propylkarbinol.

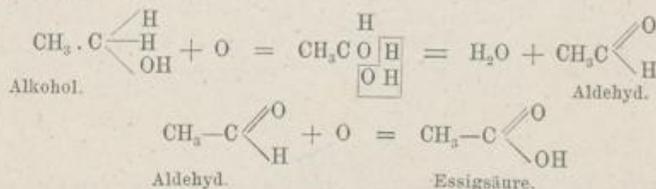
2. $\text{CH}_3 > \text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 Isopropylkarbinol.

3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2 > \text{CH} \cdot \text{OH}$
 Methyläthylkarbinol.

4. $\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{OH}$
 Trimethylkarbinol.

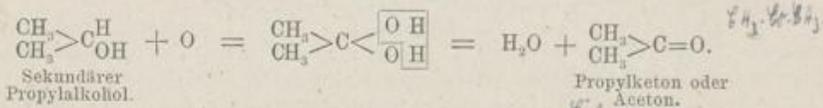
Große Verschiedenheit zeigen primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Den Vorgang der Oxydation können wir uns so vorstellen, daß bei dieser Reaktion die in den alkoholischen Gruppen noch vorhandenen H-Atome nacheinander in OH-Gruppen verwandelt werden. — Sind infolge der Oxydation zwei oder mehrere OH-Gruppen an dem nämlichen C-Atom vorhanden, so tritt Abspaltung von Wasser ein.

Die primären Alkohole gehen bei der Oxydation zunächst in Aldehyde, dann in Säuren über.



Den Aldehyden ist die einwertige Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ den Säuren die einwertige Karboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ eigentümlich.

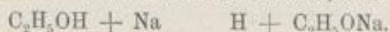
Die sekundären Alkohole werden bei der Oxydation in Ketone umgewandelt, bei weiterer Oxydation zerfällt das Molekül



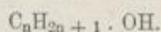
Die Ketone enthalten die charakteristische, zweiwertige Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$. Die tertiären Alkohole werden, weil in ihren alkoholischen Gruppen keine

H-Atome mehr enthalten sind, bei gemäßigter Oxydation nicht angegriffen, durch starke Oxydation zerfällt das Molekül ^{in Wasser in Kohlen- und Wasserstoff} ^{z. B. $C_2H_5OH + 3O \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$} .

Durch Einwirkung von metallischem Natrium geben alle Alkohole unter Entwicklung von Wasserstoff die Natriumalkoholate, z. B.



Grenzalkohole. *Arnold, S. 261 u. f.*



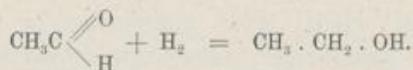
Methylalkohol	$C_1H_3 \cdot OH$	Hexylalkohole	$C_6H_{13} \cdot OH$
Aethylalkohol	$C_2H_5 \cdot OH$	Heptylalkohole	$C_7H_{15} \cdot OH$
Propylalkohole	$C_3H_7 \cdot OH$	Cetylalkohol	$C_{16}H_{33} \cdot OH$
Butylalkohole	$C_4H_9 \cdot OH$	Cerylalkohol	$C_{27}H_{55} \cdot OH$
Amylalkohole	$C_5H_{11} \cdot OH$	Melissylalkohol	$C_{30}H_{61} \cdot OH$

Allgemeine Bildungsweisen.

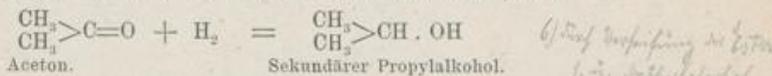
1. Durch Behandeln von Alkylhalogenen ¹⁾ mit KOH, NaOH oder feuchtem Silberoxyd, z. B.



2. Aus den Aldehyden durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff, z. B.



3. Durch Reduktion der Ketone mit naszierendem Wasserstoff, z. B.



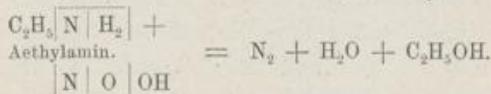
Hierbei entstehen stets sekundäre Alkohole.

4. Durch Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Wasser.

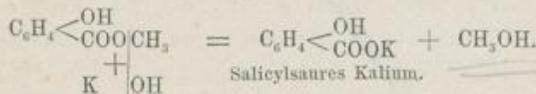


Die Aetherschwefelsäuren können leicht aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} und Schwefelsäure erhalten werden (s. S. 305).

5. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Alkylamine *(prim. Amine)*.



Methylalkohol (Methanol), $CH_3 \cdot OH$, Holzgeist, *Alkohol methylicus*, kommt als Salizylsäuremethylester $C_6H_4 \begin{array}{l} OH \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$ im Wintergreenöl, dem Oel von *Gaultheria procumbens*, vor und kann aus diesem durch Verseifen mit Kaliumhydroxyd erhalten werden.



¹⁾ Unter Alkylresten versteht man diejenigen Reste, welche sich von Alkoholen durch Hinwegnahme der OH-Gruppe ableiten; vom Aethylalkohol $C_2H_5 \cdot OH$ beispielsweise leitet sich der Alkylrest C_2H_5- ab.

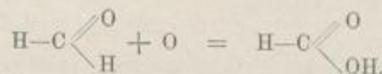
Er findet sich ferner in den flüssigen Produkten der trockenen Destillation des Holzes, dem sog. Holzessig (s. Essigsäure).

Gewinnung. Der rohe Holzessig, welcher neben Wasser namentlich Essigsäure, Methylalkohol und Aceton enthält, wird mit Aetzkalk neutralisiert und hierauf der Destillation unterworfen. Der essigsaure Kalk bleibt zurück, während Aceton und Methylalkohol übergehen. Das Destillat wird durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk entwässert und hierauf mit geschmolzenem Calciumchlorid versetzt. Mit diesem geht der Methylalkohol, nicht aber das Aceton, eine kristallisierende Verbindung ein. Dieselbe wird gesammelt, durch Pressen vom anhaftenden Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wässriger Methylalkohol übergeht, welcher durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk ziemlich wasserfrei erhalten wird.

Der Methylalkohol ist eine farblose, dem gewöhnlichen Alkohol in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Sein spez. Gewicht ist 0,814 bei + 4° C., sein Siedepunkt liegt bei 66° C. Er ist mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältnis mischbar. Entzündet, verbrennt er mit schwach leuchtender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft gemengt explosive Gemenge.

Mit wasserfreiem Calciumchlorid vereinigt er sich zu der kristallisierenden Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4[\text{CH}_3 \cdot \text{OH}]$, aus welcher er durch Wasser wieder abgeschieden wird. Er gibt nicht die Jodoformreaktion.

Bei der Oxydation geht er zunächst in Formaldehyd $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ und dann in Ameisensäure $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ über.

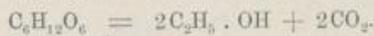


Technische Verwendung findet der Methylalkohol zur Darstellung chemischer Präparate, z. B. von Methylchlorid CH_3Cl für Teerfarbenfabriken. Ferner benützt man ihn, da sein Auflösungsvermögen bedeutender ist als das des gewöhnlichen Alkohols, vielfach zur Darstellung von Lacken, Firnissen und Polituren.

Aethylalkohol (Aethanol), $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, Weingeist, *Spiritus, Alkohol*, ist in der Natur fertig gebildet noch nicht aufgefunden worden; er entsteht bei der sog. geistigen Gärung aus Zucker oder Stärke und ist deshalb der wesentliche Bestandteil unserer gegorenen Getränke, wie Wein, Bier, Schnaps, Met, Rum, Arrak, Kognak, Kumys, Kefir. — Die Produktion des Alkohols geschieht in eigenen, unter dem Namen „Brennereien“ bekannten Fabriken. Zur Verarbeitung kann jedes Zucker oder Stärke enthaltende Material herangezogen werden. Bei uns kommt jedoch eigentlich nur in Frage die Gewinnung aus Kartoffeln.

Gewinnung. Kartoffeln werden gewaschen, gekocht, zerkleinert und mit Wasser zu einem Brei angemengt. Letzterer wird bei etwa 50–60° C. mit ungefähr

5% gekeimter Gerste versetzt. „eingemaischt“ und dieser Einwirkung etwa 12 Stunden lang ausgesetzt. Die gekeimte Gerste enthält ein noch nicht genau erforschtes, Diastase genanntes Ferment, welches die Eigenschaft hat, Stärke in gärungsfähigen Zucker zu spalten. Ist dieser Vorgang beendet, so setzt man der „Maische“ Hefe zu und läßt die Gärung bei etwa 15–20° C. verlaufen. Die Hefe besteht aus etwa 0,01 mm langen, kettenförmig aneinander gereihten Zellen des Pilzes *Saccharomyces cerevisiae* (Familie der Blastomyceten oder Sproßpilze), die sich durch Knospung fortpflanzen. Sie hat die Eigenschaft, gärungsfähige Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure zu spalten, z. B.



Zucker. (Bierste)



Die als Nebenprodukt auftretende Kohlensäure wird vielfach zur Darstellung von Bleiweiß und technischem Natriumbikarbonat benützt. Ist der Gärungsprozeß beendet, was man am Aufhören der Kohlensäureentwicklung in den Gärbottichen erkennt, so wird die „weingare Maische“ der Destillation aus eigentümlich konstruierten, Dephlegmatoren genannten Apparaten unterworfen. Dieselben sind im wesentlichen nichts anderes als Destillierapparate mit sehr hohem Helm. Durch Anwendung derselben erzielt man, daß hauptsächlich Alkoholdämpfe übergehen, während die leichter kondensierbaren Wasserdämpfe beim Aufsteigen in dem hohen Helm zu Wasser kondensiert werden, welches wieder in die Blase zurückfließt. Mit guten Apparaten kann direkt ein Alkohol von 90–94% erhalten werden. In der Blase bleibt die Schlempe oder das Phlegma zurück, welches meist als Viehfutter verwendet wird.

Der so erhaltene Rohspiritus ist aber, von seinem Wassergehalt abgesehen, noch nicht rein; er enthält noch die bei der Gärung durch besondere Pilzarten gleichzeitig gebildeten Fuselöle — Gemenge von Homologen des Aethylalkohols, namentlich Amylalkohol. — Um diese zu entfernen, wird er durch Kohlefilter gepresst und hierauf einer nochmaligen sorgfältigen Rektifikation unterzogen. — Die zuerst übergehenden Anteile, der „Vorlauf“, enthalten etwas Aldehyd, welcher sich durch den auf der Kohle verdichteten Sauerstoff gebildet hatte. Die mittleren Anteile kommen als Sprit oder rektifizierter Weingeist in den Handel, die letzten Partien (der Nachlauf) enthalten die schwerer flüchtigen Fuselöle. Aus dem rektifizierten Alkohol wird fast wasserfreier Alkohol absolutus von 99–99,5% Gehalt durch Destillation über frisch gebranntem Kalk, oder geglühter Pottasche, oder entwässertem Kupfervitriol gewonnen. Ganz wasserfrei ist der Alkohol schwer zu bekommen und seiner wasseranziehenden Eigenschaften wegen noch schwerer zu erhalten.

Der wasserfreie Alkohol bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von schwach weingeistigem Geruche. Mit Wasser, Aether, Chloroform, Glyzerin und vielen anderen Substanzen ist er in jedem Verhältnis klar mischbar. Beim Mischen mit Wasser tritt Erwärmung und Kontraktion, d. h. Volumverminderung ein. 58 Vol. Alkohol und 54 Vol. Wasser geben beim Mischen nur 108 Vol. verdünnten Alkohol. — Der Siedepunkt liegt bei 78,5° C., das spez. Gewicht ist bei 20° C. = 0,789. Durch Einwirkung großer Kälte (–100° C.) wird der Alkohol dickflüssig. Durch Abkühlung in verdunstender flüssiger Luft kann er in Form großer, dem Kandiszucker ähnlicher Kristalle erhalten werden.

in der
Maltose
Maltose geht
auf
in
Maltose

Pharmazeutisch wichtig ist die Eigenschaft des Alkohols, eine große Anzahl von Substanzen in Lösung zu bringen. Man benützt ihn daher zur Darstellung von Tinkturen, zur Auflösung von Harzen und einer Reihe chemischer Substanzen, z. B. Jod, Salizylsäure, Benzoessäure, Kampfer u. a. m. Auf seine Eigenschaft, Wasser begierig aufzunehmen, gründet sich seine Verwendung zu Konservierungszwecken (z. B. für anatomische Präparate). Er wirkt dadurch konservierend, daß er den Geweben Wasser entzieht und auf diese Weise Fäulnis unmöglich macht. Aus demselben Grunde ist er für niedere Organismen ein Gift. — Alkohol ist brennbar, die Flamme ist wenig leuchtend, erzeugt aber hohe Hitze. Alkoholdämpfe geben mit Luft explosive Gemenge (Spiritusmotoren!), weswegen beim Hantieren mit Alkohol Vorsicht anzuempfehlen ist.

Was hier vom wasserfreien Alkohol gesagt ist, gilt mehr oder minder auch von den im Handel vorkommenden Alkoholsorten, welche zwischen 4 und 20% Wasser enthalten. Solche wäßrige Alkohole nennt man in der Praxis Alkohol und Weingeist, während der absolute Alkohol ein seltener benütztes Präparat ist.

Der Wert einer alkoholischen Flüssigkeit richtet sich nach ihrem Gehalt an absolutem Alkohol. Derselbe wird in der Praxis durch sog. Alkoholometer festgestellt. Diese sind gläserne Spindeln, welche auf Ermittlung des spez. Gewichtes basiert sind, an Stelle der Angabe des spez. Gewichtes direkt den Prozentgehalt anzuzeigen. Am gebräuchlichsten sind gegenwärtig zwei Instrumente: 1. Alkoholometer nach *Richter*. Die Grade geben an, wieviel Gewichtsprocente an absolutem Alkohol enthalten sind. 2. Alkoholometer nach *Tralles* geben das gleiche in Volumprozenten an.

Das Arzneibuch hat Alkohol mit verschiedenem Wassergehalt als Alkohol absolutus, Spiritus und Spiritus dilutus aufgenommen.

Alcohol absolutus, absoluter Alkohol, wird hergestellt, indem man 96%igen Alkohol des Handels mit frisch gebranntem Kalk digeriert und alsdann destilliert. Bei der ganzen Operation ist die Anziehung von Wasser durch Verschlüsse von Aetzkalk, Calciumchlorid oder Natronkalk zu verhindern.

Farblose Flüssigkeit, Siedep. 78,5°, spez. Gewicht 0,796—0,800, entsprechend einem Gehalt von 99,7—99,4 Volumprozent oder 99,6—99,0 Gewichtsprozent. — Wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften ist der absolute Alkohol in kleineren, völlig trockenen Gefäßen, welche mit guten Korken verschlossen sind, aufzubewahren. Die Prüfung ergibt sich aus den unter Spiritus angegebenen Daten.

Spiritus, Weingeist, ist ein farbloser, klarer, möglichst fuselreicher Alkohol von 90—91,2 Volumprozenten oder 85,6—87,2 Gewichtsprozenten. Sein spez. Gewicht ist = 0,830—0,834.

Prüfung. Er soll mit Wasser in jedem Verhältnis klar mischbar sein. Eine Trübung könnte durch aus den Lagerfässern herrührende Extraktivstoffe verursacht werden. — Werden 10 ccm Spiritus mit 0,2 ccm Kalilauge bis auf etwa 1 ccm verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, so soll kein Geruch nach Fuselöl auftreten (*Göbels* Reaktion auf Fuselöl). — 10 ccm Weingeist sollen sich, mit 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, selbst beim Erwärmen

weder trüben noch färben (reduzierende Verunreinigungen namentlich Aldehyde). — Wird auf 5 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure ein gleiches Volumen Alkohol vorsichtig geschichtet, so darf die Berührungszone keine rote Färbung zeigen, widrigenfalls Melassespiritus vorliegt. Derselbe charakterisiert sich außerdem durch üblen Geruch und ist unter allen Umständen für den Arzneigebrauch zu verwerfen. — Werden 10 ccm Spiritus mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so soll die rote Färbung vor Ablauf von 20 Minuten nicht in Gelb übergehen (Aldehyde). — Durch Schwefelwasserstoffwasser darf der Spiritus nicht gefärbt werden, widrigenfalls er Metalle, namentlich Kupfer, enthält; eine auf Zusatz von Ammoniak entstehende Trübung könnte Gerbsäure anzeigen. — Endlich soll der Spiritus beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; ein solcher könnte andeuten, daß das vorliegende Präparat bereits zu technischen Zwecken gedient hatte.

Spiritus dilutus wird durch Mischen von 7 Tl. Spiritus mit 3 Tl. destilliertem Wasser dargestellt. Sein spez. Gewicht ist = 0,892—0,896, was einem Gehalte von 68—69 Volumprozenten oder 60—61 Gewichtsprozenten entspricht.

In chemischer Hinsicht zeigt der Aethylalkohol (Weingeist) alle Eigenschaften eines primären Alkohols. Durch Oxydation geht er zunächst über in den zugehörigen Aldehyd, Acetaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$, bei weiterer Oxydation wird er in Essigsäure $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ verwandelt.

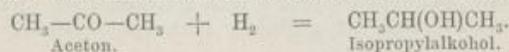
Reaktion auf Alkohol. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird destilliert und das Destillat mit kleinen Mengen Jod und Natriumkarbonat schwach erwärmt. Ist Alkohol zugegen, so tritt Jodoformbildung ein.

Während die Fuselöle des Kartoffelspiritus wegen ihres üblen Geruches und ihrer unangenehmen Wirkung auf das Gehirn (Kopfschmerzen, Kater) sehr unerwünschte Nebenprodukte darstellen, verleihen die bei der Gärung anderer stärke- oder zuckerhaltigen Materialien auftretenden Fuselöle den Produkten bisweilen einen angenehmen Charakter und hohen Wert. So verdanken z. B. *Kornbranntwein* (aus Korn), *Kognak* (durch Destillation von Wein), *Arrak* (aus Reis und den Früchten der Arekapalme), *Rum* (aus der Melasse des Zuckerröhrens) ihre geschätzten Buketts eigentümlichen, bei ihrer Darstellung auftretenden Fuselölen.

Propylalkohole (Propanole), $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$.

1. Der normale Propylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ entsteht bei der Gärung der Zuckerarten und der Weintrester und kann aus den betreffenden Fuselölen durch fraktionierte Destillation abgeschieden werden. Er bildet eine angenehm riechende, dem gewöhnlichen Alkohol ähnliche Flüssigkeit, die bei 97° C. siedet. Spezifisches Gewicht = 0,813 bei 13° C. Er ist in Wasser leicht löslich, kann aber aus diesen Lösungen durch Salze, z. B. Calciumchlorid, abgeschieden werden (Unterschied vom Aethylalkohol). Bei der Oxydation liefert er zunächst Propionaldehyd $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHO}$ und schließlich Propionsäure $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$.

2. Der Isopropylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_3$, oder sekundäre Propylalkohol entsteht vorteilhaft durch Reduktion von Aceton mit naszierendem Wasserstoff.



Er ist dem normalen Propylalkohol in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch seinen Siedepunkt (85° C.). — Bei der Oxydation geht er in das zugehörige Keton, nämlich in Aceton über.



Butylalkohole (Butanole), $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$.

Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur zwei praktische Wichtigkeit: der normale Butylalkohol und der Isopropylkarbinol.

Leitf. S. 181.

Der normale Butylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$, entsteht durch Reduktion von Buttersäure mit naszierendem Wasserstoff. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 117°C . siedet. Er löst sich in 12 Volumen Wasser mittlerer Temperatur auf, wird aber durch Salze aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Bei der Oxydation geht er zuerst in Butyraldehyd, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$, und dann in Buttersäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, über.

*prim. Isobutyl-
alkohol*

Der Isopropylkarbinol, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{CH—CH}_2\text{—OH} \end{matrix}$ kommt im Fuselöl des Kartoffelspiritus vor und kann durch fraktionierte Destillation aus diesem erhalten werden. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, die bei $108\text{—}109^\circ\text{C}$. siedet. In wägriger Lösung verhält er sich wie der vorige. Bei der Oxydation liefert er zunächst Isobutyraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CHO}$, dann Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CO}_2\text{H}$.

Amylalkohole (Pentanole), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—OH}$.

Von den 8 möglichen isomeren Amylalkoholen haben für uns nur zwei praktische Wichtigkeit und zwar:

1. *primärer Amylalkohol* Isobutylkarbinol, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} \end{matrix}$, oder Gärungs-

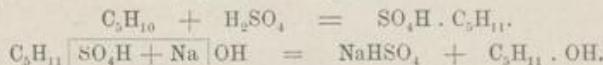
amylalkohol, bildet den Hauptbestandteil des Fuselöles der Kartoffeln und wird aus diesem durch fraktionierte Destillation gewonnen. Er ist eine wasserhelle, ölige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 130°C . siedet. Die Dämpfe besitzen einen aromatischen, stark zum Husten reizenden Geruch. Eingeatmet wirken sie giftig, erzeugen Kopfschmerz und Schwindel.

Bei der Oxydation entsteht zuerst Isovaleraldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CH}_2\text{—CHO}$, sodann Isovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$.

Der Gärungsamylalkohol findet keine arzneiliche Verwendung. Er dient dagegen zur Darstellung der officinellen (Iso-)Valeriansäure und des Amylnitrits; in der Analyse benützt man ihn als Lösungsmittel, namentlich beim Nachweis des Morphins. — Gegen kleine Tiere erweist er sich als ein tödlich wirkendes Gift; man benützt ihn daher vielfach zum Vertilgen von Ungeziefer, z. B. von Blattläusen.

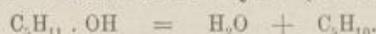
2. Amylenhydrat, *Amylenum hydratum*, $(\text{CH}_3)_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{—C—OH}$, tertiärer Amylalkohol, Dimethyläthylkarbinol.

Zur Darstellung wird Amylen C_5H_{10} (s. S. 306) durch Einwirkung von Schwefelsäure in Amylschwefelsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{H}$ übergeführt:



Durch Destillation mit Natronlauge erhält man Natriumsulfat und tertiären Amylalkohol, der zur Entwässerung mit geglühter Pottasche behandelt und alsdann destilliert wird.

Farblose, kampferartig riechende Flüssigkeit, spez. Gewicht 0,815 bis 0,820, siedet bei $99\text{—}103^\circ\text{C}$. Löslich in 8 Tl. Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin und fetten Oelen. Erstarrt bei $-12,5^\circ\text{C}$. zu Kristallen. Zerfällt durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in Wasser und Amylen (d. i. Pental).



Prüfung. Ein in 8 Tl. Wasser nicht klar lösliches Präparat enthält wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe (Amylen). Der Siedepunkt wird durch Wassergehalt erniedrigt, durch Gegenwart von Gärungsamylalkohol erhöht. — 20 ccm der 5%igen wässrigen Lösung sollen 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung vor 10 Minuten nicht entfärben (Gärungsamylalkohol, Aldehyde). Dieselbe 5%ige Lösung, mit Silbernitrat und etwas Ammoniak 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, darf keine Reduktion zeigen (Aldehyde).

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die höheren Alkohole dieser Reihe sind zum Teil noch recht wenig untersucht; es mögen hier noch Erwähnung finden die folgenden pharmazeutisch wichtigen:

Normaler Oktylalkohol, $C_8H_{17}.OH$, kommt als Essigsäureester vor im ätherischen Oel von *Heracleum Sphondylium*, und als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa* und *Heracleum giganteum*.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{33}.OH$, kommt als Palmitinsäurecetyllester im Walrat vor und kann aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen werden. Er bildet eine weiße, feste Masse, die bei 55° C. schmilzt und unzersetzt destilliert werden kann.

Cerylalkohol, $C_{27}H_{55}.OH$, bildet als Cerotinsäureceryllester das chinesische Wachs und kann aus dem letzteren durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen werden. Er bildet weiße, kristallinische Massen, die bei 79° C. schmelzen.

Melissylalkohol, $C_{30}H_{61}.OH$, ist als Palmitinsäuremelissylester im Bienenwachs ($\mu\epsilon\lambda\iota\sigma\sigma\alpha$ Biene) enthalten und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalihydrat dargestellt. Er bildet weiße, kristallinische Massen, die bei 88° C. schmelzen.

Ungesättigte Alkohole. *f. 75 Bimble*

Sie können von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in gleicher Weise abgeleitet werden wie die vorhergehenden Alkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen. Praktisches Interesse für uns hat nur der Allylalkohol $CH_2=CH-CH_2-OH$. *ähnlich gef. als ein Propylen $CH_2=CH-CH_3$, und ist daher das CH_2 Gruppe durch OH ersetzt.*

Allylalkohol (Propenol), $C_3H_5.OH$ oder $CH_2=CH-CH_2-OH$.

Ein Gemenge von 4 Tl. Glycerin und 1 Tl. Oxalsäure wird anfangs langsam, dann schnell erhitzt. Unter Kohlensäureentwicklung destilliert Allylalkohol über, der durch mehrfache Rektifikation rein erhalten wird (s. Glycerin).

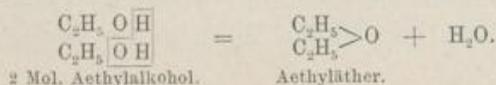
Der Allylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend (wie Senföl) riechende Flüssigkeit, die bei 96–97° C. siedet. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff gibt er Allyljodid.



welches zur Darstellung des künstlichen Senföles benutzt wird. — Bei der Oxydation gibt er zuerst den zugehörigen Aldehyd, „das Akrolein“, $CH_2=CH.CHO$, bei weiterer Oxydation Akrylsäure $CH_2=CH-CO_2H$.

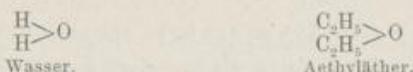
Aether. *Abkömmlinge der Alkohole.*

Treten zwei Moleküle eines Alkohols unter Abspaltung eines Moleküles Wasser zusammen, so erhalten wir einen Aether.

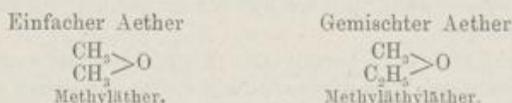


H. 146
(st. th. th. th.)
CH₂ CH₂ OH
CH₂ CH₂ OH
CH₂ CH₂ OH
CH₂ CH₂ OH
B. 38.
H. 68.
Arnold 344
368

Man kann die Aether nach dieser Bildungsweise daher betrachten als die extramolekularen Anhydride der Alkohole. Außerdem sieht man sie nach ihrer Zusammensetzung noch an als die Oxyde der Radikale, oder als Wasser, in welchem beide H-Atome durch organische Radikale ersetzt sind.



Sind beide Radikale identisch, d. h. beide Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Reste, so ist der Aether ein einfacher, sind dieselben jedoch voneinander verschieden, so heißt er ein gemischter.



Allgemeine Bildungsweisen.

1. Aus den Alkoholen durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. Zinkchlorid, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid.



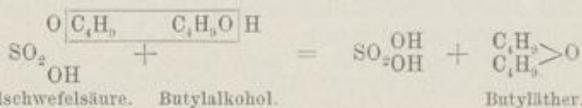
2. Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumalkoholate (S. 308).



3. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Alkyljodide. *(Alkyljodide u. Alkohole)*



4. Durch Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Alkoholen.



Alle Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nur wenig lösliche, brennbare Körper. Ihr Siedepunkt liegt bedeutend niedriger als derjenige der betreffenden Alkohole. Durch geeignete Behandlung, schon beim Kochen mit Wasser, leichter noch beim Kochen mit wässriger Kalilauge, zerfallen sie unter Wasseraufnahme wieder in Alkohole.

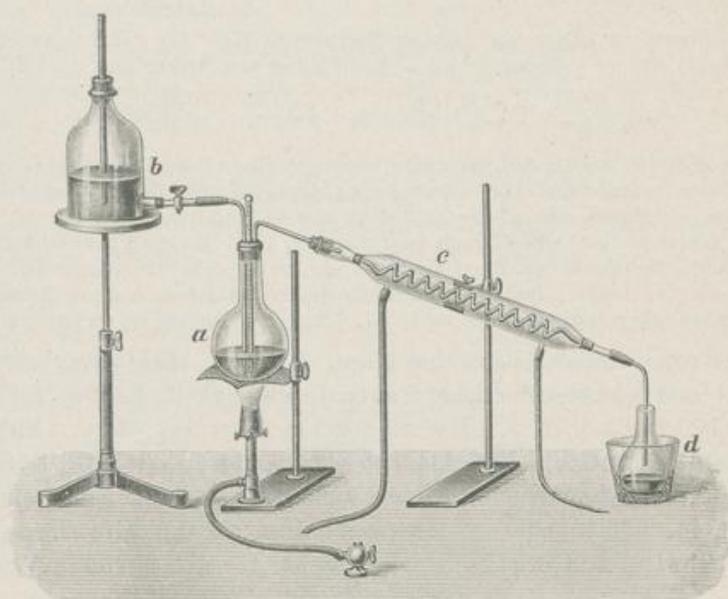


Dieser Prozeß, durch den ein Aether wieder in Alkohol verwandelt wird, wird Verseifung genannt und spielt in der praktischen Chemie eine wichtige Rolle.

Methyläther (Methanoxyethan), $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{O}$, wird durch Destillation von Methylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und bildet ein ätherisch riechendes Gas, welches sich bei -20°C . zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Aethyläther (Aethanoxyäthan), $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{O}$, *Aether (sulfuricus)*, wird durch Destillation von Aethylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Früher hielt man diese Verbindung, weil zu ihrer Darstellung Schwefelsäure benützt wurde, für ein Derivat des

Fig. 29.



Schwefels und nannte sie deshalb „Schwefeläther“. Seitdem das Irrige dieser Anschauung erkannt wurde, ist im wissenschaftlichen Verkehr dieser Name verschwunden; im Laienpublikum dagegen hat er sich noch erhalten.

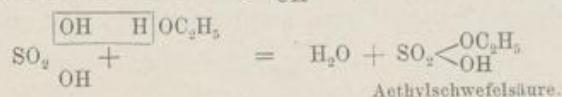
Darstellung (Fig. 29). Eine Mischung von 9 Th. konzentrierter Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol von etwa 90% wird in einem Kolben a, in welchen ein Thermometer eingesetzt ist, allmählich erhitzt. Sobald die Temperatur des Gemisches auf 140°C . gestiegen ist, läßt man aus einem höher gelegenen Gefäß b einen langsamen Strom Alkohol zufließen und reguliert den Zufluß so, daß die Temperatur zwischen 140 und 145°C . bleibt. — In dem Maße, wie Alkohol zufließt, findet Bildung von Aether statt, welcher mit dem zugleich entstehenden Wasser entweicht, in dem Liebig'schen Kühler c verdichtet wird und sich in der Vorlage d sammelt. — In der Technik werden an Stelle der gläsernen Gefäße zweckmäßig konstruierte von Kupfer und namentlich auch von Blei benützt.

Das übergegangene Destillat enthält neben Aether und Wasser noch unveränderten Alkohol, und falls die Temperatur über 145°C . hinausgegangen war, schwefelige Säure, welche durch Zersetzung der Schwefelsäure entstand. Zur Reinigung

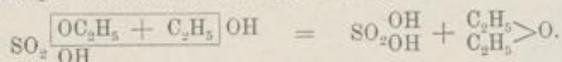
schüttelt man das Destillat zunächst mit einer kleinen Menge dünner Sodalösung durch, welche zugleich die schweflige Säure und den größten Teil des Alkohols beseitigt. Die sich abscheidende Aetherschicht wird von der wässrigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt, nochmals mit geringen Mengen destillierten Wassers gewaschen, hierauf abgehoben, durch Schütteln mit trockenem Calciumchlorid entwässert und schließlich aus dem Wasserbade rektifiziert.

Ueber die Vorgänge bei der Aetherbildung waren die Ansichten früher geteilt. Gegenwärtig jedoch hat die 1852 von *Williamson* aufgestellte Theorie fast allgemeine Gültigkeit erlangt. Die Grundgedanken derselben sind nachstehende:

Beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäure bildet sich der saure Ester derselben, die Aethylschwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ (s. S. 317 u. 324).



Läßt man zu dieser bei höherer Temperatur (140° C.) Alkohol zufließen, so wirken beide Körper aufeinander ein unter Bildung von Aether und Schwefelsäure



Der gebildete Aether destilliert über, die regenerierte Schwefelsäure aber verbindet sich mit dem zufließenden Alkohol wieder zu Aethylschwefelsäure, welche mit einer neuen Menge Alkohol sich wieder zu Aether und Schwefelsäure umsetzt.

So schreitet die Aetherbildung kontinuierlich fort, bis die Schwefelsäure durch das gebildete Wasser so verdünnt ist, daß sie nicht mehr im stande ist, Aethylschwefelsäure zu bilden; dann hört natürlich die Aetherbildung auf. — Immerhin ist 1 Th. Schwefelsäure im stande, etwa 10 Th. Alkohol in Aether zu verwandeln.

Der reine Aether bildet eine klare, farblose, leichtbewegliche, sehr flüchtige und leichtentzündliche, neutrale Flüssigkeit. Sein spez. Gewicht ist bei 17,5° C. = 0,7185. Der Siedepunkt liegt bei 35° C. Entzündet verbrennt der Aether mit hellleuchtender Flamme; seine Dämpfe sind spezifisch schwerer wie Luft und äußerst leicht und auf große Entfernung entzündlich; mit Luft gemengt bilden sie explosive Gemenge, es ist also bei dem Umgehen mit Aether die allergrößte Vorsicht geboten. — Interessant ist das Verhalten des Aethers Wasser gegenüber. Einerseits nämlich lösen 10 Vol. Wasser = 1 Vol. Aether, andererseits aber nehmen 36 Vol. Aether = 1 Vol. Wasser auf. Für eine große Reihe von Körpern erweist sich der Aether als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel. So löst er z. B. Fette und Oele, Harze, Alkaloide. Eine alkoholisch-ätherische Lösung der Schießbaumwolle ist das in der Pharmazie und Photographie viel gebrauchte Kollodium.

Das Arzneibuch hat als „Aether“ den reinen Aethyläther aufgenommen, während frühere Pharmakopöen einen Alkohol und Wasser enthaltenden Aether vom spez. Gewicht 0,723 rezipiert hatten.

Prüfung. Das spez. Gewicht sei bei 15° C. = 0,720, der Siedepunkt liege bei 35° C. Ein mit Aether befeuchtetes Stück Fließpapier soll nach dem Verdunsten des Aethers keinen Geruch zeigen. Derselbe könnte von fuseligen oder aldehydartigen Körpern herrühren. Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 ccm Aether in einem Glasschälchen hinterbleibende feuchte Beschlag soll blaues Lackmuspapier nicht röten. Eine saure Reaktion könnte herrühren von Schwefelsäure oder von Essigsäure.

Erstere könnte aus schwefliger Säure, von der Darstellung herrührend, entstanden sein, letztere durch Einwirkung der Luft auf den Aether bei mangelhafter Aufbewahrung sich gebildet haben. — Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf innerhalb einer halben Stunde, bei Lichtabschluß stehen gelassen, sich nicht gelblich färben (Aldehyde, durch Bildung von Aldehydharz). — 10 ccm Aether, mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem völlig gefüllten, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen bei Lichtabschluß innerhalb einer Stunde keine Färbung erkennen lassen (Gelbfärbung, von ausgeschiedenem Jod herrührend, würde Wasserstoffsperoxyd anzeigen).

Aether pro narcosi, Narkoseäther. Ein aus reinem, fuselfreiem Alkohol und reiner Schwefelsäure mit besonderer Sorgfalt dargestellter Aether, der zu Narkosezwecken verwendet wird. Die Prüfung erfolgt wie unter Aether angegeben ist, nur ist sie verschärft dadurch, daß größere Substanzmengen zur Prüfung verwendet werden, und daß die Beobachtungsdauer verlängert wird. Aufbewahrung. In gut verschlossenen, braunen Flaschen von 150 ccm Fassungsraum, vor Licht geschützt.

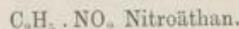
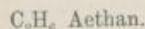
Die Aufbewahrung des Aethers geschieht entweder in starken Flaschen oder in Blechgefäßen, am besten im Keller vor Licht geschützt. Man mache es sich zur Regel, niemals bei Lichte Aether abzufüllen, und falls dies nicht zu umgehen ist, befehle man sich der allergrößten Vorsicht. Ferner fülle man Gefäße mit Aether niemals mehr als zu $\frac{2}{3}$ ihres Inhaltes an, da schon geringe Temperaturerhöhungen einen bedeutenden Druck in den Gefäßen erzeugen, der unter Umständen zu deren Zerkümmerung führen kann.

Unter dem Einfluß von Licht und Luft bilden sich in ursprünglich reinem Aether verunreinigende Substanzen, welche zum Teil explosiv sind, nämlich: Aethylperoxyd, Wasserstoffsperoxyd und Vinylalkohol.

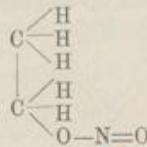
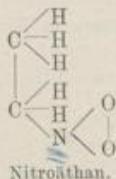
Von den höheren Homologen des Aethyläthers besitzt keiner praktisches Interesse für uns, weshalb wir auf ein näheres Eingehen verzichten wollen.

Nitroderivate.

Unter Nitrokörpern verstehen wir Verbindungen, welche entstanden sind aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung von H-Atomen durch die einwertige Nitrogruppe NO_2 , z. B.



Isomer mit den Nitroverbindungen, also von gleicher empirischer Zusammensetzung, sind die entsprechenden Ester der salpetrigen Säure. Beide Körperklassen unterscheiden sich theoretisch dadurch, daß in den Nitroderivaten der Stickstoff direkt am Kohlenstoff steht, während in den isomeren Salpetrigsäureestern die Bindung von Stickstoff und Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt wird.

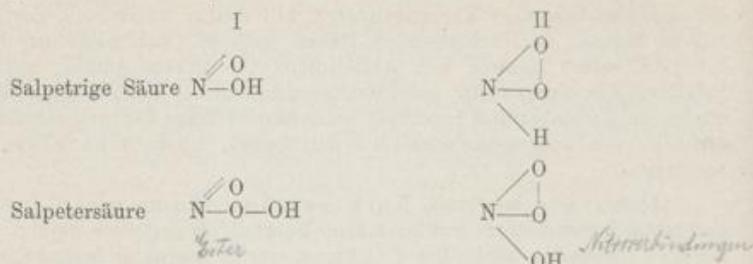


Salpetrigsäureäthylester.

Bedingt werden diese Verhältnisse dadurch, daß die Salpetersäure und die sal-

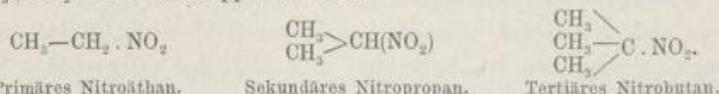
H. 82.

petrige Säure wahrscheinlich selbst in zwei isomeren Modifikationen vorkommen, deren Zusammensetzung man sich in entsprechender Weise verdeutlichen kann:



Von den unter I angeführten Säuren lassen sich die Ester der salpetrigen und Salpetersäure ableiten, von den unter II die Nitroverbindungen.

Aehnlich wie bei den Alkoholen unterscheiden wir auch bei den Nitrokörpern primäre, sekundäre und tertiäre, je nachdem die Substitution durch den Nitrorest in einer CH_3 -, CH_2 - oder CH -Gruppe stattfand.



Darstellung. Durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe ist die Darstellung der Nitroderivate der Fettreihe nicht möglich, — dagegen werden die Nitrokörper der aromatischen Reihe auf diese Weise dargestellt —, indessen gelingt die Bildung der ersteren auf einem Umwege, nämlich durch Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodide, z. B.



Bemerkenswert ist es, daß nur das Silbernitrit Nitroprodukte gibt, daß bei Einwirkung von Kaliumnitrit Salpetersäureester gebildet werden, eine Tatsache, welche die Annahme zweier isomerer Modifikationen der salpetrigen Säure zu stützen geeignet ist.

Die gegenwärtig bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe sind meist Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Wie alle Nitroverbindungen neigen sie beim raschen Erhitzen zum Zerfall unter Explosion. Chemisch charakterisieren sie sich dadurch, daß sie durch Kalilauge nicht zersetzt („verseift“) werden, ferner dadurch, daß die Nitrogruppe durch naszierenden Wasserstoff in die Amidogruppe NH_2 umgewandelt wird: sie gehen durch Reduktion in Amine über:



Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, ist eine angenehm riechende, bei 101° siedende Flüssigkeit.

Nitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, dem vorigen sehr ähnlich. Siedepunkt $113-114^\circ \text{C}$.

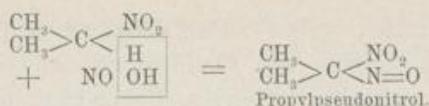
Unterschieden werden können die primären, sekundären und tertiären Nitrokörper durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

1. Primäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure in Nitrolsäuren umgewandelt:



Dieselben sind an sich farblos; ihre Alkalisalze dagegen sind dunkelrot gefärbt.

2. Sekundäre Nitrokörper geben mit salpetriger Säure Pseudonitrole.



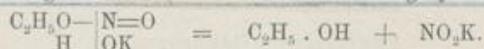
Die Pseudonitrole sind in festem Zustande farblos; ihre (alkoholischen oder ätherischen) Lösungen dagegen sind intensiv blau gefärbt.

3. Tertiäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

Diese Reaktionen sind nicht bloß für die Unterscheidung der Nitrokörper wichtig, sie dienen vielmehr auch dazu, die Natur eines vorliegenden Alkohols festzustellen. Man verwandelt denselben in das Jodid, stellt aus diesem durch Silbernitrit einen Nitrokörper dar und läßt auf diesen salpetrige Säure einwirken. Auf diese Weise lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole scharf voneinander unterscheiden.

Von besonderer Wichtigkeit sind ferner gute Unterscheidungsreaktionen zwischen den Nitrokörpern und den ihnen isomeren Salpetersäureestern.

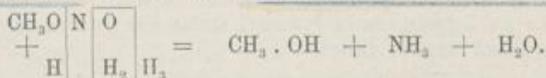
1. Durch Kalihydrat werden Nitrokörper nicht verändert. Salpetersäureester werden durch dies Reagens in Alkohol und Kaliumnitrit gespalten.



2. Naszierender Wasserstoff führt Nitrokörper in Amine über:



Salpetersäureester werden hierbei in Ammoniak und Alkohol umgewandelt.

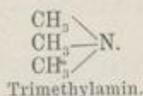


Zu bemerken wäre noch, daß eine Anzahl von Salpetersäureestern, welche von bedeutender praktischer Wichtigkeit sind, fälschlich mit dem Namen von Nitroverbindungen belegt werden, z. B. Nitroglycerin, Nitrozellulose, Nitromannit etc.; diese werden später Erledigung finden.

steigt gebildet von P. St. H. [Di f. Kellmann 7. 85] Komer 4. 116. 2. f.

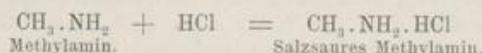
Amine oder organische Basen.

Mit diesen Namen werden Verbindungen bezeichnet, welche sich vom unorganischen Ammoniak NH_3 in der Weise ableiten, daß ein oder mehrere H-Atome desselben durch organische Radikale ersetzt sind. — Man teilt sie ein in: primäre, bei denen nur ein H-Atom durch ein Radikal ersetzt ist, die mithin die einwertige Gruppe $-\text{NH}_2$ enthalten. Man nennt diese daher auch Aminbasen, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ Methylamin, sekundäre, bei denen zwei H-Atome durch zwei organische Radikale ersetzt sind, die daher den zweiwertigen (Imid-)Rest $=\text{NH}$ enthalten, dieselben heißen aus diesem Grunde auch Imidbasen, z. B. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 > \text{NH} \end{array}$, Dimethylamin, endlich tertiäre oder Nitrilbasen, bei denen alle drei H-Atome durch organische Reste ersetzt sind, z. B.



Der Charakter des Ammoniaks ist in diesen Verbindungen vollkommen gewahrt; sie besitzen wie das Ammoniak stark basische Eigenschaften,

ihre wässrigen Lösungen geben meist dieselben Reaktionen wie dieses. Ihre salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid schwer lösliche und gut kristallisierende Doppelsalze. Dieselbe Uebereinstimmung mit dem unorganischen Ammoniak zeigt sich auch bei der Salzbildung. Diese geht auch bei den organischen Basen durch direkte Addition derselben zu Säuren vor sich, z. B.



Aus den Salzen werden die freien Basen, ebenso wie das Ammoniak, durch stärkere Basen (KOH, Ba[OH]₂) wieder in Freiheit gesetzt. Es unterscheiden sich jedoch die organischen Basen vom Ammoniak dadurch, daß sie brennbar sind, daß ferner ihre Salze in absolutem Alkohol meist löslich sind.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak, z. B.



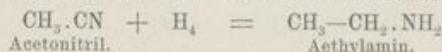
Da aber diese Reaktion nur sehr langsam verläuft, also meist neben schon gebildeten Aminen noch unzersetztes Jodalkyl vorhanden ist, so bilden sich zugleich primäre, sekundäre und tertiäre Basen.

2. Durch Reduktion der Nitrokörper mit naszierendem Wasserstoff, z. B.

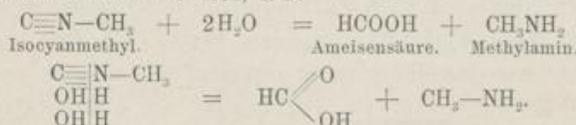


Hierbei werden nur primäre Basen erhalten.

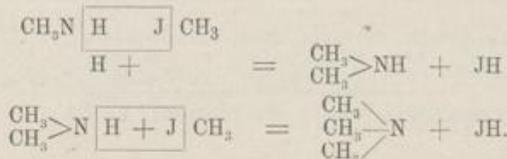
3. Aus den Säurenitrilen durch Addition von naszierendem Wasserstoff, z. B.



4. Aus den Isonitrilen (Estern der Isocyanwasserstoffsäure) durch Einwirkung von Wasser, bezw. verdünnten Säuren, z. B.



Die sekundären und tertiären Basen entstehen aus den primären durch Einwirkung von Jodalkylen, z. B.



Die Körperklasse der organischen Basen ist durchaus geeignet, das lebhafteste Interesse auch der jüngeren Pharmazeuten zu erwecken, umsomehr, als gerade die wichtigsten der Heilmittel, die Alkaloide, zu derselben gezählt werden müssen. Ist die Zusammensetzung vieler Alkaloide

auch noch nicht aufgeklärt und auch etwas komplizierter als die der nachstehend zu besprechenden Basen, so sind doch gerade diese einfachen Beispiele geeignet, das Verständnis für die späteren, komplizierteren Fälle anzubahnen.

Primäre Amine.

Methylamin, CH_3NH_2 , kann nach allen oben angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Es tritt ferner als Zersetzungsprodukt bei der Destillation vieler organischen Basen, z. B. Coffein, Morphin auf. Es ist ein farbloses, brennbares Gas von stark basischen Eigenschaften und ammoniakalischem Geruch, das unter 0°C . flüssig wird. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, 1 Vol. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 1050 Vol. Methylamin. — Mit Säuren bildet es wie das Ammoniak Salze, z. B.



Aethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, ist eine farblose, bei 19°C . siedende Flüssigkeit von analogen Eigenschaften wie Methylamin. Es ist eine außerordentlich starke Base und verdrängt das Ammoniak (gleich Kalihydrat) aus seinen Verbindungen.

Sekundäre Amine.

Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin



ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kann aber unterhalb $+7^\circ \text{C}$. zu einer Flüssigkeit kondensiert werden.

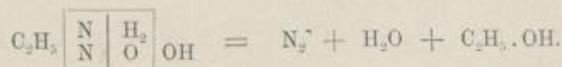
Diäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, ist eine in Wasser lösliche, bei 56°C . siedende Flüssigkeit.

Tertiäre Amine.

Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, hat auch für den Pharmazeuten praktisches Interesse. Es findet sich in der Natur vielfach fertig gebildet, z. B. im Kraut von *Chenopodium Vulvaria*, in den Blüten von *Crataegus oxyacantha*, und im *Secale cornutum*, ferner in der Heringslake. Es entsteht ausserdem bei der trockenen Destillation der Knochen und ist daher ein Bestandteil des Dippelschen Tieröles (*Oleum animale aethereum*). Grosse Mengen werden gegenwärtig als Nebenprodukt der Zuckerfabrikation durch Destillation der Melasse gewonnen. Es bildet eine bei 3°C . siedende, stark nach Heringslake riechende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit, welche früher unter dem unzutreffenden Namen *Propylamin* — Propylamin hat die Formel $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$ und ist mit Trimethylamin isomer — arzneiliche Verwendung fand. Gegenwärtig werden bedeutende Mengen von Trimethylamin zur Darstellung von Pottasche aus Kaliumchlorid nach dem *Solvayschen* Verfahren verbraucht.

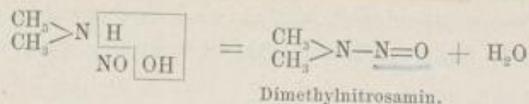
Gemeinsam haben alle primären, sekundären und tertiären Amine das, daß sie aus ihren Salzen durch stärkere Basen, z. B. Kalihydrat, in Freiheit gesetzt werden können. Sie unterscheiden sich dagegen leicht durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure:

Primäre Amine und salpetrige Säure geben Stickstoff, Wasser und Alkohole, z. B.



früher
1. 4. 16
(aromat
Körper etc.)

Sekundäre Amine werden durch salpetrige Säure in Nitrosamine umgewandelt, z. B.



Tertiäre Amine werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

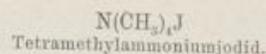
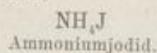
Zur Gruppe der tertiären Amine gehören übrigens die wichtigsten der natürlich vorkommenden Alkaloide, wie Chinin, Morphin, Strychnin.

Ammoniumbasen.

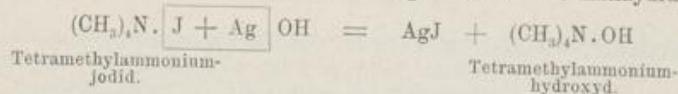
Die tertiären Amine haben die Eigenschaft, Alkyljodide aufzunehmen (zu „addieren“) und mit ihnen kristallisierende Verbindungen zu geben, z. B.



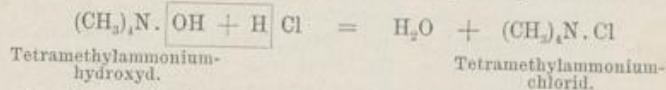
Diese Verbindungen sind von einigen Chemikern als bloße Anlagerungen, von anderen als feste atomistische Verbindungen aufgefasst worden, was für uns übrigens nebensächlich ist. Schreiben wir die obenstehende aber in etwas anderer Anordnung, so sehen wir sehr bald,



daß wir sie vom unorganischen Ammoniumjodid durch Ersetzung der Wasserstoffatome mit organischen Radikalen — hier mit CH_3 -Gruppen — ableiten können. Wegen dieser Ähnlichkeit in der Zusammensetzung und wegen ihres ganzen Verhaltens hat man diese Verbindungen organische Ammoniumverbindungen genannt. Sie bilden sich aus den tertiären Aminen durch Addition von Jodalkylen und entstehen z. B. stets zugleich mit primären, sekundären und tertiären Aminen bei Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak. Sie unterscheiden sich von den Aminen aber dadurch, daß ihre Salze durch Kalihydrat nicht zerlegt werden, und können auf diese Weise leicht isoliert werden. Lässt man jedoch auf die organischen Ammoniumjodide feuchtes Silberoxyd¹⁾ einwirken, so entstehen neue, dem wässrigen Ammoniak NH_4OH entsprechende Basen von ähnlichen Eigenschaften wie Kalihydrat,

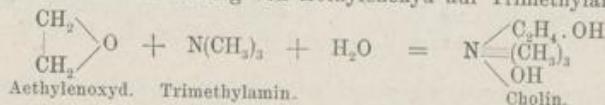


Diese bilden mit Säuren Salze unter Wasserabspaltung.



Von physiologisch wichtigen Basen, welche zu dieser Gruppe gehören, sind folgende anzuführen:

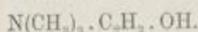
Cholin, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$, zuerst in der Galle aufgefunden, später als Zersetzungsprodukt des im Tier- und Pflanzenreiche weit verbreiteten Lecithins erkannt; ist identisch mit dem sog. „Amanitin“ aus dem Fliegenschwamm (*Agaricus muscarius*). Farblose, stark basische Masse, welche gut krystallisierende Salze bildet. Synthetisch kann es erhalten werden durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Trimethylamin:



¹⁾ Im feuchten Silberoxyd nimmt man die Existenz des sonst nicht bekannten Silberhydroxydes AgOH an.

Es ist daher als „Trimethyl-Oxyäthylammoniumhydroxyd“ aufzufassen. Es ist ungiftig, geht aber durch Wasserabspaltung in das giftige Neurin über.

Neurin, $C_6H_{13}NO$, entsteht durch Wasserabspaltung aus Cholin, ferner neben Neuridin bei der Fäulnis von Fleisch. Nach der synthetischen Darstellung ist es Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd.



Ist intensiv giftig.

Neuridin, $C_6H_{14}N_2$, entsteht neben Neurin bei der Fäulnis des Fleisches und ist ungiftig. Isomer mit Cadaverin.

Spermin, $C_8H_{17}N$, vielleicht $C_2H_5 \cdot NH$, bildet, an Phosphorsäure gebunden, einen Bestandteil des menschlichen bzw. tierischen Sperma. Soll anregend auf den Geschlechtstrieb wirken (*Brown-Séguard*).

Putrescin, $C_4H_9(NH_2)_2$ = Tetramethylendiamin, ist in den Produkten der Fäulnis von Eiweiß und Fleisch enthalten. Nicht giftig.

Cadaverin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$ = Pentamethylendiamin, bildet sich neben dem vorigen bei der Fäulnis von Fleisch oder Eiweiß und ist ungiftig. Isomer mit Neuridin!

Hexamethylentetramin, *Urotropin*, $C_6H_{12}N_4$. Man mischt 100 Tl. Formaldehydlösung mit 70 Tl. Ammoniak (von 25%), läßt einige Stunden stehen, fügt, wenn nötig, noch etwas Ammoniak hinzu, so daß die Mischung deutlich danach riecht, gießt sie in dünner Schicht auf Porzellanteller und läßt sie bei 30–40° freiwillig verdunsten. Die zurückbleibenden Kristalle werden aus heißem Alkohol umkristallisiert. (Empfehlenswertes Uebungspräparat!)

Farblose, sechsseitige Säulen, in Wasser leicht löslich.

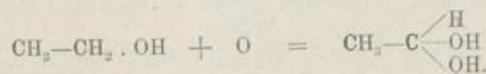
Alle Hydroxime kuppeln man Salzen, die folgen dem Formel des Hydroxime $NH-OH_2$ auf folgt von mir die 2. Ammonium-Gruppe auf am wenigsten charakteristische Weise abgeben. $(C_2H_5)_2N-OH_2$ $(C_2H_5)_3N-OH_2$ $(C_2H_5)_4N-OH_2$

Oxydationsprodukte der Alkohole.

Aldehyde.

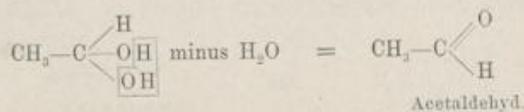
*Formel 4. 41.
H. 113*

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte der primären Alkohole. Jeder primäre Alkohol gibt bei der Oxydation einen zugehörigen Aldehyd. Theoretisch können wir uns die Oxydation so verlaufend denken, daß die noch freien Wasserstoffatome der primär-alkoholischen Gruppe $-CH_2 \cdot OH$ in Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Zunächst erstreckt sich diese Reaktion nur auf ein H-Atom



Da indessen an dem nämlichen C-Atom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe stehen kann, so tritt H_2O -Abspaltung ein und wir erhalten

eine Verbindung, welche die einwertige Gruppe $-C \begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$ enthält.



Der einwertige Rest $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ oder der Aldehydrest ist für diese

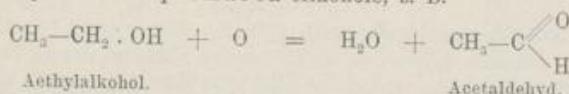
Körperklasse charakteristisch und jede Verbindung, welche diesen Rest enthält, muß für einen Aldehyd angesprochen werden.

Praktisch wird die Oxydation in der Weise ausgeführt, daß man die Alkohole mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Die flüchtigen Oxydationsprodukte destillieren über, während Chromkaliumalaun im Rückstand bleibt. Man kann aber als Oxydationsmittel auch Kaliumpermanganat, oder ein Gemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure anwenden.

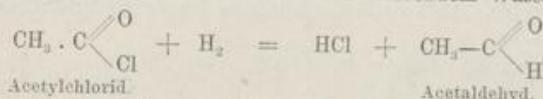
Formaldehyd: gas. in C. in Wasser flüchtig, in flüchtigen Flüssigkeiten flüchtig.

Allgemeine Bildungsweisen.

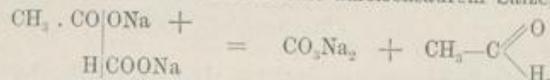
1. Durch Oxydation der primären Alkohole, z. B.



2. Durch Reduktion der Säurechloride mit naszierendem Wasserstoff, z. B.



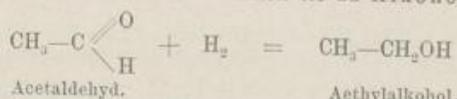
3. Durch Destillation fettsaurer Salze mit Ameisensäure Salze, z. B.



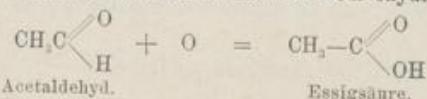
Alle Aldehyde sind Reduktionsmittel; sie haben die Neigung, Sauerstoff — schon aus der Luft — aufzunehmen und dabei selbst sich zu Säuren zu oxydieren. Sie reduzieren daher Silbersalze zu metall. Silber (Silberspiegel, Aldehydspiegel). Ferner sind sie charakterisiert durch ihre Additionsfähigkeit, d. h. durch die Fähigkeit, unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatoms andere Körper zu addieren.

Allgemeine Reaktionen der Aldehyde.

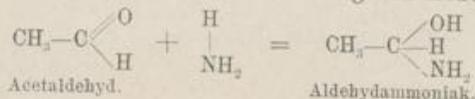
1. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reduziert.



2. Durch Oxydationsmittel werden sie zu Säuren oxydiert.



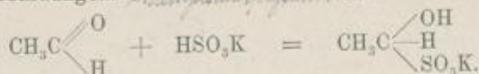
3. Sie addieren leicht Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniaken, die



4. bilden Pyridinbasen

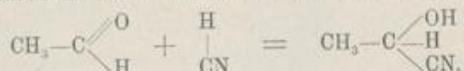
Mit dem Sulfhydrat geben die Aldehyde ...
 aufsymmetrischen Sulfhydrat: $CH_3COH + 2H_2S = CH_3CH(S_2H_2) + H_2O$

4. Sie addieren saure schweflige Alkalien und geben mit ihnen gut kristallisierende Verbindungen. *Bisulfid-schweflige Alkalien.*

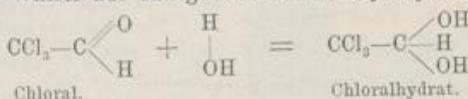


Diese Reaktion ist deshalb von großer Wichtigkeit, weil man aus den Bisulfidverbindungen durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung die Aldehyde rein darstellen kann.

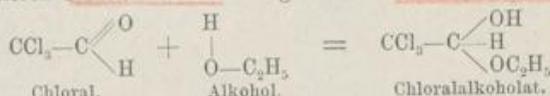
5. Sie geben durch Addition von Blausäure die Aldehydcyanhydrate, z. B.



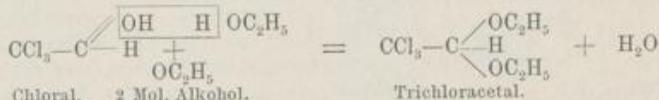
6. Sie nehmen Wasser auf und geben die Aldehydhydrate, z. B.



7. Sie addieren 1 Mol. Alkohol und geben die Aldehydalkoholate, z. B.

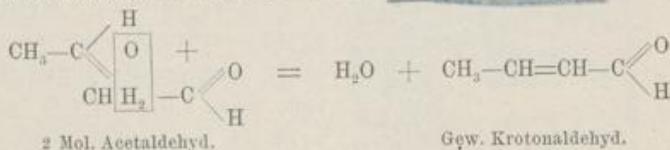


Durch Aufnahme von 2 Mol. Alkohol entstehen unter H_2O -Austritt die Acetale.

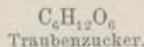
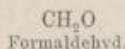


Ferner haben die Aldehyde die Neigung, sich zu polymerisieren, d. h. ihr Molekül zu vervielfältigen. Drei, sechs oder mehr Moleküle lagern sich zu einem einzigen zusammen; es entstehen so die Paraldehyde, z. B. $(CH_2C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array})_3$ und die Metaldehyde, z. B. $(CH_2C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array})_6$ oder n .

Endlich neigen die Aldehyde zur Kondensation, d. h. unter dem Einflusse gewisser Agentien treten zwei oder mehrere Moleküle unter Wasserabspaltung zusammen. Die erhaltenen Produkte nennt man Krotonaldehyde, z. B.



Methylaldehyd (Methanal), CH_2O , Formaldehyd, Oxymethylen, entsteht durch Oxydation des Methylalkohols, ist aber schwer im wasserfreien Zustande zu erhalten, da er sich sofort zu Paramethylaldehyd $(CH_2O)_3$ polymerisiert. Letzterer ist eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, bei $152^\circ C$. schmelzende, kristallinische Masse. Durch Oxydation geht sie in Ameisensäure über. Der Formaldehyd ist deshalb von bedeutendem Interesse, weil man in ihm das erste Assimilationsprodukt der Pflanzen vermutet.



In der Tat ist es auch gelungen, durch Kondensation von Formaldehyd Zuckerarten (sog. Formose) darzustellen.

Formaldehydum solutum, ^{Formalin}Formol. Unter diesem Namen ist vom Arzneibuche eine 35%ige Lösung des Formaldehyds in Wasser aufgenommen worden.

Darstellung. Man erwärmt in einem Kolben Methylalkohol auf etwa 50° C. und saugt mittels des Aspirators einen raschen Luftstrom hindurch. Die mit Methylalkoholdämpfen beladene Luft wird über die zum Glühen erhitzte Kupferspirale geleitet. Es geht nun folgende Reaktion vor sich:

Das Kupfer wird zu Kupferoxyd oxydiert. Dieses gibt seinen Sauerstoff an den Methylalkohol ab, diesen zu Formaldehyd oxydierend, wobei es selbst zu metallischem Kupfer reduziert wird. Die neu zutretende Luft oxydiert das Kupfer wieder zu Kupferoxyd, welches vom Methylalkohol wieder reduziert wird. So wiederholt sich dauernd die Oxydation und Reduktion des Kupfers. Ist der Prozeß erst einmal eingeleitet, so kann die künstliche Erwärmung weggelassen werden. Die Reaktionswärme genügt, um den Prozeß im Gange zu erhalten.

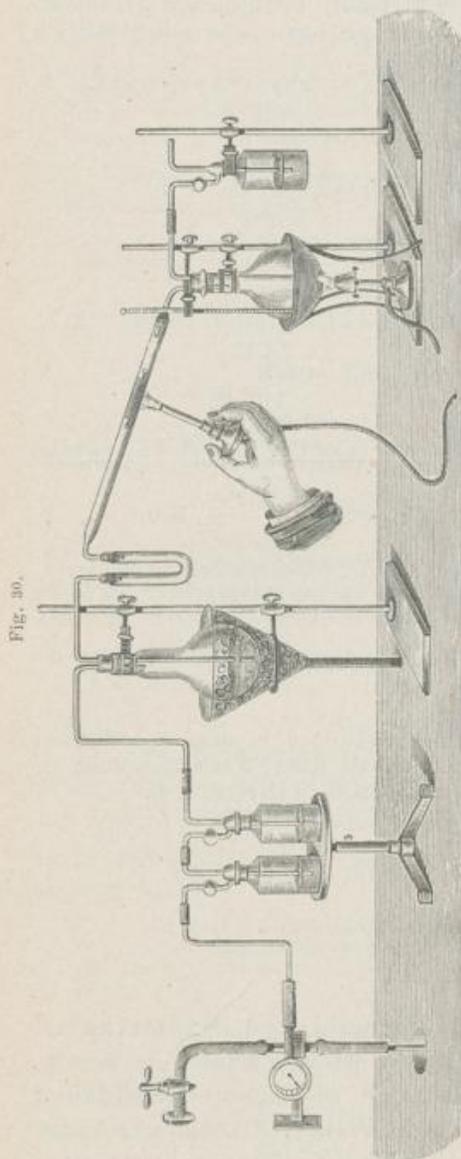
Der gebildete Formaldehyd wird der Hauptsache nach in der durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen, kleinere Mengen werden auch in den folgenden Vorlagen zurückgehalten. Fig. 30.

Klare, farblose, stechend riechende, neutrale oder nur schwach sauer reagierende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,079—1,081, in 100 Tl. = 35 Tl. Formaldehyd (HCOH) enthaltend, mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse, nicht aber mit Aether mischbar.

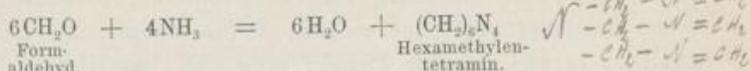
Erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so gehen Wasser und ein Teil des Formaldehyds gasförmig weg; im Rückstand verbleibt

eine amorphe, weiße, in Wasser unlösliche Masse: Paraformaldehyd bezw. Trioxymethylen (HCOH)₃. Wird dieses auf 180° C. erhitzt, so geht es wieder in gewöhnlichen (gasförmigen) Formaldehyd über.

Formaldehyd ist ein mächtiges Reduktionsmittel; er reduziert z. B.



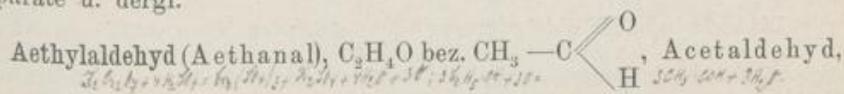
ammoniakalische Silbernitratlösung zu metallischem Silber, Goldsalze zu metallischem Golde, aus Fehlingscher Lösung scheidet er nach einigem Stehen metallisches Kupfer ab, indem er selbst in Ameisensäure übergeht. Mit Ammoniak verbindet er sich zu der Base „Hexamethylentetramin“, s. dieses.



Auf die Bildung dieser Verbindung gründet sich die maßanalytische Bestimmung des Formaldehyds, s. Maßanalyse.

Prüfung. Formaldehyd sei neutral oder reagiere nur ganz schwach sauer. Stark saure Reaktion weist auf einen unzulässig hohen Gehalt an Ameisensäure hin. — 5 ccm Formaldehyd hinterlassen beim Verdampfen eine weiße Masse (Paraformaldehyd), welche bei stärkerem Erhitzen, ohne zu verkohlen und ohne Rückstand flüchtig sein muß (ein glühbeständiger Rückstand würde aus mineralischen Verunreinigungen bestehen). — Mit 4 Raumteilen Wasser verdünnt, werde Formaldehydlösung weder durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Schwefelwasserstoffwasser (Kupfer) verändert. — 1 ccm Formaldehydlösung soll nach Zusatz eines Tropfens Normalkalilauge eine saure Reaktion nicht zeigen (Begrenzung des Säuregehaltes). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Formaldehyd geht mit Eiweiß und eiweißähnlichen Substanzen (z. B. Leim) Verbindungen ein, die zum Teil unlöslich sind. Hierauf beruht das Härten der Gelatine durch Formaldehyd und die Darstellung der Formaldehydgelatine. Es ist ferner ein mächtiges Antiseptikum und dient daher als Desinfektionsmittel, ferner zum Konservieren anatomischer Präparate u. dergl.



oder schlechthin Aldehyd, entsteht bei der Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. In reinem Zustande gewinnt man ihn aus der Bisulfitverbindung durch Destillation mit Sodalösung. Große Mengen technischen Aldehydes bekommt man aus dem Vorlauf bei der Spiritusfabrikation (s. diese).

In reinem Zustande bildet der Aldehyd eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Er ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und leicht flüchtig. Siedepunkt 21°C . Durch Oxydationsmittel, schon durch den Sauerstoff der Luft, geht er in Essigsäure CH_3COOH über. Der niedrige Siedepunkt des Aldehydes hat ihn zur Herstellung einer Spielerei geeignet erscheinen lassen. — Die sog. Liebesbarometer sind mit rotgefärbtem technischem Aldehyd gefüllt, welcher schon durch die Bluttemperatur ins Sieden gerät.

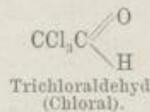
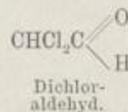
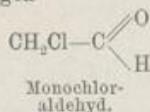
Paraldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$, *Paraldehydum*. Läßt man auf Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen Salzsäure oder Chlorzink einwirken, so verdreifacht er sein Molekül und geht in Paraldehyd über. Um diesen rein darzustellen, wird das Reaktionsgemisch unter 0°C . ab-

gekühlt. Der Paraldehyd erstarrt kristallinisch, wird durch Abpressen vom anhaftenden Aldehyd befreit und durch nachfolgende Destillation gereinigt. Er bildet eine klare, eigentümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $+10^{\circ}\text{C}$. erstarrt, bei $+123\text{--}125^{\circ}\text{C}$. siedet. Spez. Gewicht = $0,995\text{--}0,998$. (Wichtig für die Frage der Reinheit.) Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 8 Tl. Wasser; bei höheren Temperaturen ist er viel weniger löslich; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. — Durch den Sauerstoff der Luft oxydiert er sich allmählich zu Essigsäure, reagiert also bei mangelhafter Aufbewahrung sauer. Durch Destillation über geringen Mengen Schwefelsäure geht er wieder in gewöhnlichen Aldehyd über. Paraldehyd findet gegenwärtig als Schlafmittel Verwendung. Die Dosis für Erwachsene ist zwischen 3—10 g.

Prüfung. Die wäßrige Lösung (1 = 10) sei klar und werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat (Salzsäure) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Im Wasserbade sei Paraldehyd flüchtig ohne Hinterlassung eines unangenehm riechenden Rückstandes (Valeraldehyd, von fuseligem Spiritus herrührend). — 1 ccm Paraldehyd enthalte nur so viel freie (Essig-) Säure, als 1 Tropfen normaler Kalilauge entspricht. — Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Metaldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Zinkchlorid auf unter 0°C . abgekühlten Aldehyd. Er bildet kristallinische weiße Massen und geht bei hohem Erhitzen wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

Die außerhalb der Aldehydgruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ stehenden Wasserstoffatome des Aldehyds können durch Halogene, beispielsweise Chlor, ersetzt werden; wir erhalten so die Verbindungen



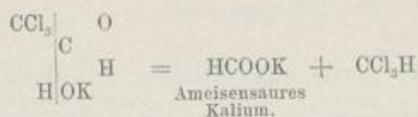
Die wichtigste von diesen ist die letzte, der unter dem Namen Chloral bekannte Trichloraldehyd.

Trichloraldehyd, $\text{CCl}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, Chloral.

Darstellung. In absoluten, stark abgekühlten Alkohol wird trockenes Chlorgas eingeleitet, so lange noch etwas absorbiert wird. Ist Sättigung eingetreten, so setzt man unter Erwärmen die Chloreinleitung fort, bis an Stelle der anfangs sich verflüchtigenden Salzsäure Chlor entweicht. Das Reaktionsprodukt besteht aus Chloral, Alkohol, Chloralalkoholat und vielen anderen Chlorprodukten, z. B. gechlorten Acetalen, Aethylidenchlorid. Man destilliert es mit dem dreifachen Gewicht konz. Schwefelsäure, wobei bei 94°C . das reine Chloral übergeht. Dasselbe bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit von eigentümlichem, heftig zu Tränen reizendem Geruch.

Durch Oxydation geht das Chloral in Trichloressigsäure CCl_3COOH über, bei längerer Aufbewahrung verwandelt es sich in ein festes Polymeres $(\text{CCl}_3\text{CHO})_x$, „die porzellanartige Modifikation des Chlorals“, welches beim Erhitzen wieder gewöhnliches Chloral liefert. Durch ätzende Alkalien wird es in Ameisensäure und Chloroform

gespalten, worauf eine Darstellungsweise sehr reinen Chloroforms (*Chloroformium* & *Chloralo*) beruht.



Bringt man das Chloral mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Wasser zusammen (entsprechend $\text{CCl}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$), so verbindet es sich mit diesem zu der „Chloralhydrat“ genannten Verbindung. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man diese in Form harter, haltbarer Kristalle, die bei 58°C . schmelzen.

Chloralum hydratum, Chloralhydrat, Trichloraldehydhydrat, $\text{CCl}_3\text{COH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wurde 1831 von *Liebig* entdeckt. 1869 erkannte *Liebreich* die schlafferregende Wirkung dieses Präparates.

Dasselbe bildet trockne, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58°C . schmelzende Kristalle von eigentümlichem, bitterlich brennendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich leicht in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff, auch in 5 Tl. kaltem Chloroform. Reibt man gleiche Teile Chloralhydrat und Kampfer, unter schwachem Erwärmen, zusammen, so erhält man eine klare, ölartige Flüssigkeit, die unter dem Namen Chloralkampferliniment verordnet wird. Beim Erwärmen des Chloralhydrates mit Natronlauge wird es in Chloroform gespalten. Nach dem Absetzen muß sowohl das Chloroform wie die darüber stehende Flüssigkeit klar und farblos erscheinen.

Prüfung. Eine 10%ige spirituöse Lösung von Chloralhydrat darf blaues Lackmuspapier erst nach dem Abtrocknen schwach röten (Trichloressigsäure) und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht sofort verändert werden (Salzsäure, die als Zersetzungsprodukt des Chlorals auftritt). — Werden Chloralhydratkristalle auf einem Platinblech erhitzt, so müssen sie, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln, sich verflüchtigen (Chloralalkoholat entzündet sich und brennt mit gelber Flamme). *Zusatz: 100 Th. Formamid H. 100 Th.*

Chloralum formamidatum, Chloralformamid, $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{HCONH}_2$. Zur Darstellung mischt man 148 Tl. wasserfreies Chloral mit 45 Tl. Formamid. Unter freiwilliger Erwärmung vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu festem Chloralformamid, welches aus Wasser von 60°C . umkristallisiert wird.



Farblose Kristalle, bei $114\text{--}115^\circ\text{C}$. schmelzend, in 20 Tl. Wasser oder 1,5 Tl. Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung wird, erhitzt, in Chloral und Formamid gespalten. Es reagiert neutral und gebe beim Erhitzen keine leicht entzündlichen Dämpfe (Chloralalkoholat).

Chloralum cyanhydratum, Chloralecyanhydrat (oder -hydrin) $\text{CCl}_3\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CN}$, wird durch Addition von Cyanwasserstoffsäure zu wasserfreiem Chloral gewonnen und als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen. Eine Lösung von 0,06 g in 10 g Wasser entspricht im Blausäuregehalte etwa dem Bittermandelwasser.

Butylchloralum hydratum, $\text{CCl}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO} + \text{H}_2\text{O}$, Butylchloralhydrat, Trichlorbutylaldehydhydrat, fälschlich „Krotonchloralhydrat“ genannt, entsteht analog dem Chloralhydrat durch Einleiten von Chlor in Aldehyd. Farblose, gewürzig riechende Kristalle, in Wasser schwer, leichter in Glycerin löslich. Wird als Anästhetikum und Hypnotikum benützt.

Die höheren Homologen des Aldehyds: Propylaldehyd $\text{CH}_3\text{—CH}_2$

—COH, Butylaldehyde $C_3H_7 \cdot COH$, Amylaldehyde C_4H_9COH u. s. w. haben für uns praktisches Interesse nicht.

H. 153. B. 76

Aldehyde ungesättigter Alkohole. *En H₂n-2.0*

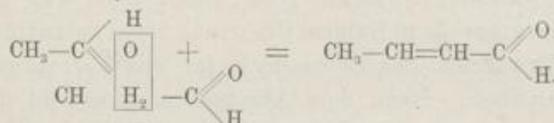
H. H. 5
2-4-6-8

*aus Glyzerin
man muss
aufpassen
wenn
man
kochen
lässt*

Allylaldehyd (Propenal), C_3H_4O ; $CH_2=CH-COH$, oder Akrolein, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols, ferner beim Erhitzen der Fette und Oele. Der unangenehme, zu Tränen reizende Geruch, der beim Anbrennen der Fette, auch bei der Bereitung des *Emplastrum fuscum* auftritt, rührt von gebildetem Akrolein her. Zur Darstellung erhitzt man 1 Tl. Glycerin mit 2 Tl. Kaliumbisulfat und rektifiziert das Destillat nochmals über Bleioxyd (s. bei Glycerin).

Das Akrolein ist eine farblose, sehr unangenehm riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Akrylsäure $CH_2=CH-COOH$ über. Durch naszierenden Wasserstoff wird es zu Allylalkohol reduziert.

Krotonaldehyd, $CH_3-CH=CH-COH$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Zinkchlorid auf Aldehyd beim Erhitzen.



Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Siedep. $104^\circ C.$, die durch Oxydation in Krotonsäure $CH_3-CH=CH-COOH$ übergeht.

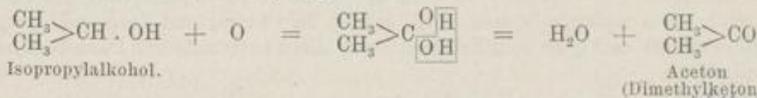
Zitral, Geranial, $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CHO$, das ist $C_{10}H_{16}O$, ist ein im Zitronenöl (s. dieses) anwesender Aldehyd, der auch aus Geraniol, d. h. dem zugehörigen Alkohol, durch Oxydation dargestellt wird. Wohlriechendes Öl, Siedep. 226° .

Zitronellal, $C_{10}H_{18}O$, ein weiterer neben Zitral im Zitronenöl enthaltener Aldehyd.

B. 46.
H. 167.

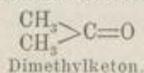
Ketone

sind die Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole; das einfachste Keton wird sich vom einfachsten sekundären Alkohol herleiten. Dies ist der sekundäre oder der Isopropylalkohol.

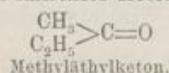


Charakteristisch für die Ketone ist die zweiwertige *Carbonylgruppe* $=C=O$. In den Ketonen sind die beiden noch freien Affinitäten dieser Gruppe durch Radikale gesättigt. Sind die letzteren identisch, also z. B. beide Methyl- oder beide Aethyl- etc. Gruppen, so ist das Keton ein normales, sind die Reste verschieden, so ist das Keton ein gemischtes.

Normales Keton.



Gemischtes Keton.



*9. Schmidt, op. Genie 4. 332
Fenold, Repert. 8. 380.*

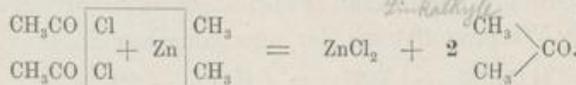
Allgemeine Bildungsweisen.

*aus Hydroxylamin bilden für Zucker u. d. Polbitt
hinw. an Zinn-Verbindungen, die in Essigsäure
löslich sind.*

- 1. Durch Oxydation sekundärer Alkohole.



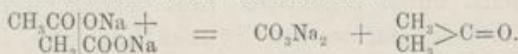
- 2. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen, z. B.



Acetylchlorid. Zinkmethyl.

*Zinkmethyl
Hauptbestandteil H. welche in der secund.
Reduktion von Aldehyden zu Alkoholen
beizubringen, sind. Sie sind in der
organischen Chemie, besonders in der
Analyse, in Färbungen wichtig.*

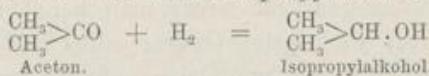
- 3. Durch Destillation von Salzen der Fettsäuren.



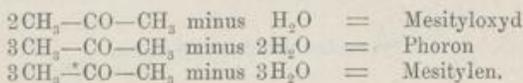
Die Ketone sind keine Reduktionsmittel, können auch nicht ohne Zerfall des Moleküls weiter oxydiert werden. Sie haben ferner keine besondere Neigung sich zu polymerisieren, dagegen sind sie wie die Aldehyde additionsfähig und lassen sich wie diese leicht kondensieren. Von praktischer Wichtigkeit ist nur das Dimethylketon oder Aceton.

Dimethylketon, CH₃-CO-CH₃, *Acetonum*, Aceton, wird durch Oxydation des Isopropylalkohols oder durch Erhitzen von Natriumacetat erhalten. *Praktisch* wird es gewonnen als Nebenprodukt bei der trocknen Destillation des Holzes (s. S. 318 und 346). In reinem Zustande ist es eine farblose, weingeistig riechende, bei 58° C. siedende Flüssigkeit. Durch naszierenden Wasserstoff wird es zu Isopropylalkohol reduziert.

4. Fiedler, op. cit. 4. 330.



Durch Einfluß wasserentziehender Mittel kondensiert sich das Aceton leicht und zwar in verschiedenen Verhältnissen.

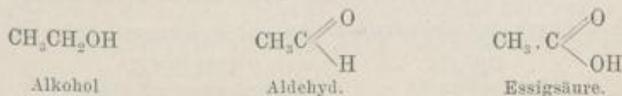


Die Bildung von Mesitylen (Trimethylbenzol) ist namentlich deswegen interessant, weil durch diese Reaktion ein Uebergang von der Fettreihe zur aromatischen Reihe gegeben ist. — Das Aceton ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Harze, Fette; eine Lösung von Schießbaumwolle in Aceton heißt „Acetonkollodium“.

Reaktion. Fügt man zu einer Acetonlösung einige Tropfen frischbereitete Nitroprussidnatriumlösung und etwas Kalilauge, so tritt rotbraune Färbung auf. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure geht diese in Purpur-Violett färbung über.

Einbasische Säuren. *Fiedler K. 48. 4. 92.*

Die Säuren sind die letzten Oxydationsprodukte der primären Alkohole, und jedem primären Alkohol entspricht eine Säure



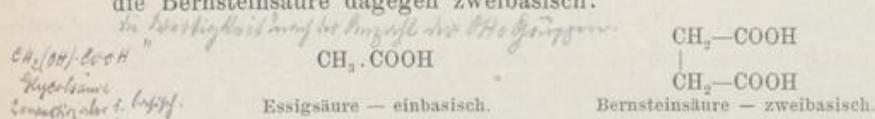
Sie charakterisieren sich durch das Vorhandensein der einwertigen Karboxylgruppe $-\text{COOH}$. In der organischen Chemie werden nur diejenigen Verbindungen als Säuren angesehen, welche die Karboxylgruppe enthalten. Das Wasserstoffatom der Karboxylgruppe ist gerade so beweglich und kann ebenso leicht gegen Metall ausgetauscht werden wie die Wasserstoffatome der unorganischen Säuren:



Aber es kann auch durch organische Reste ersetzt werden; die dabei resultierenden Verbindungen werden Säureäther oder Ester genannt.



Die Basizität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Karboxylgruppen. Danach ist die Essigsäure einbasisch, die Bernsteinsäure dagegen zweibasisch:



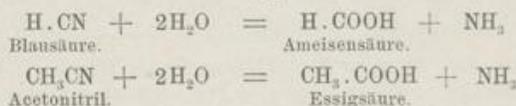
Von den primären Alkoholen der Paraffinreihe leitet sich eine homologe Reihe von einbasischen Säuren ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ausgedrückt wird; man nennt sie die Reihe der Fettsäuren, weil ihre wichtigsten Glieder schon seit langer Zeit in den natürlich vorkommenden Fetten und Oelen aufgefunden wurden, und ihre höheren Glieder den Fetten äußerlich ähnlich sehen.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde.

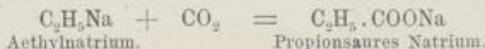


2. Durch Erhitzen der Säurenitrile (Cyanide) mit Wasser. *Verseifung!*

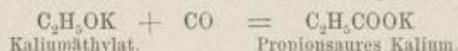


Die Cyangruppe geht beim Erhitzen mit Wasser stets in die Karboxylgruppe über. (Sehr wichtig!)

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die natriumorganischen Verbindungen.



4. Durch Erhitzen der Kaliumalkoholate mit Kohlenoxyd unter Druck.



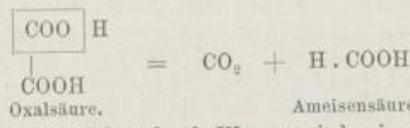
Fettsäuren C_nH_{2n}O₂.

Ameisensäure	H.CO ₂ H	HCO ₂ H
Essigsäure	CH ₃ .CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ H
Propionsäure	C ₂ H ₅ .CO ₂ H	C ₂ H ₅ CO ₂ H
Buttersäure	C ₃ H ₇ .CO ₂ H	C ₃ H ₇ CO ₂ H
Valeriansäure	C ₄ H ₉ .CO ₂ H	C ₄ H ₉ CO ₂ H
Laurinsäure	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Myristinsäure C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Arachinsäure C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Stearinsäure	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Cerotinsäure C ₂₂ H ₄₄ O ₂

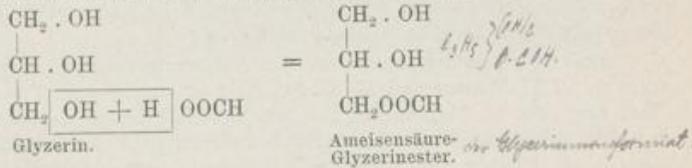
Ameisensäure (Methansäure), CH₂O₂; H.CO₂H, *Acidum formicum*, kommt fertig gebildet vor in den Ameisen, (~~in den Brennhaaren~~ *in den Nadeln*) in den Nadeln der Koniferen. Früher wurde sie durch Destillation von Ameisen mit Wasser gewonnen, gegenwärtig stellt man sie künstlich durch Destillation von Oxalsäure mit Glycerin dar.

Man erhitzt gleiche Teile kristallisierter Oxalsäure und Glycerin mit 1/10 Teil Wasser auf 110° C., bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Hierauf läßt man erkalten, setzt heißes Wasser hinzu und destilliert ab, solange noch bei 110° C. etwas übergeht. Das Destillat enthält wäßrige Ameisensäure, aus welcher man die wasserfreie Säure dadurch gewinnen kann, daß man durch Zusatz von Bleikarbonat das schwerlösliche ameisen-saure Blei darstellt, dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Ameisensäure abdestilliert. Der Destillationsrückstand besteht aus Glycerin; durch Zusatz neuer Mengen Oxalsäure kann man ihn nach dem gleichen Verfahren zur Darstellung weiterer Portionen Ameisensäure benutzen.

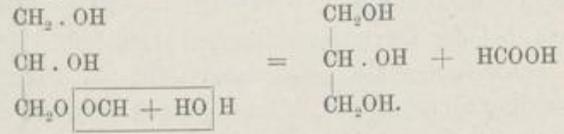
Vorgang. Unter dem Einfluß des Glycerins zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure; letztere verbindet sich mit dem Glycerin zu



Ameisensäure-Glycerinester, welcher durch Wasser wieder in Glycerin und



in Ameisensäure gespalten wird.



Die reine wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die bei 99° C. siedet. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie Blasen. Bei 0° C. erstarrt sie zu Kristallen. Als einbasische Säure gibt die Ameisensäure nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale. Dieselben werden Formiate genannt, z. B. Kaliumformiat H-COOK, Natriumformiat H-COONa. Wichtig ist das schwerlösliche Bleiformiat (HCOO)₂Pb.

Von ihren chemischen Eigenschaften ist zu erwähnen, daß die Ameisensäure, namentlich unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel, zum Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser neigt.



Sie ist aus diesem Grunde ein Reduktionsmittel, denn das freiwerdende Kohlenoxyd hat die Tendenz, Sauerstoff aufzunehmen und in CO_2 überzugehen. Quecksilber- und Silbersalze werden durch Ameisensäure beim Erhitzen zu den betreffenden Metallen reduziert.

Acidum formicicum. Das Arzneibuch hat unter diesem Namen eine 24—25 %ige wäßrige Lösung von Ameisensäure rezipiert. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von stechend saurem — nicht empyreumatischem — Geruch und sehr saurem Geschmack. Spezifisches Gewicht 1,060—1,063. Mit basischer Bleiacetatlösung gibt sie einen reichlichen weißen Niederschlag von schwerlöslichem Bleiformiat. — Wird die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnte Säure mit gelbem Quecksilberoxyd in der Kälte gesättigt, so soll aus dem klaren, Quecksilberformiat enthaltenden Filtrat beim Erhitzen graues, pulvriges Quecksilber unter Kohlensäureentwicklung sich abscheiden. (Identität.)

Handwritten notes:
 2. 18. 11. 1872
 1. 18. 11. 1872
 1. 18. 11. 1872
 1. 18. 11. 1872
 1. 18. 11. 1872
 1. 18. 11. 1872

Prüfung. 5 ccm Ameisensäure sollen zur Sättigung 28—29 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung verbrauchen, was einem Gehalt von 24—25 % wasserfreier Säure entspricht. — Die mit 5 Tl. Wasser verdünnte Säure soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Salzsäure) und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak weder durch Calciumchloridlösung (Oxalsäure), noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Metalle, namentlich Blei). — Wird 1 ccm der Säure mit 5 ccm Wasser verdünnt und unter Zusatz von 1,5 g gelben Quecksilberoxydes so lange im Wasserbade erhitzt, bis eine Gasentwicklung nicht mehr stattfindet, so soll das Filtrat nicht sauer reagieren. Bezieht sich auf eine Verunreinigung mit Essigsäure. Nur die Ameisensäure nämlich wird durch das Quecksilberoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, etwa vorhandene Essigsäure bleibt unverändert.

Spiritus Formicarum ist eine Auflösung von 2 Tl. der officinellen Ameisensäure in 13 Tl. Wasser und 35 Tl. Alkohol; er enthält also 1 % wasserfreie Ameisensäure und gibt im übrigen alle für diese charakteristischen Reaktionen. Spez. Gewicht = 0,894—0,898. Im Verlaufe der Aufbewahrung geht der Gehalt an freier Ameisensäure durch Bildung von Ameisensäureäthylester etwas zurück.

Essigsäure (Aethansäure), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; CH_3-COOH , *Acidum aceticum*, bildet sich stets bei der Oxydation des Aethylalkohols. Praktisch wird sie nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. 1. Durch Essigsäuregärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, 2. durch die sog. Schnellessigfabrikation, 3. aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes.

1. Durch Essigsäuregärung. Zuckerhaltige oder dünne alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Bier, Brantwein, Wein, Fruchtsäfte, werden bei 20—30° C. der Luft ausgesetzt. Es tritt Essigsäuregärung ein, welche durch den Pilz *Bacillus Acidi aceticum* veranlaßt wird. Die so erhaltene Essigsäure ist sehr schwach und wird wohl ausnahmslos direkt als Speiseessig konsumiert. Je nach der Natur der Rohmaterialien unterscheidet man: Weinessig, Aepfelessig, Bieressig, Malzessig u. s. w.

2. Schnellessigfabrikation. Etwa 3 m hohe und 1,5 m breite Fässer aus Eichenholz haben in der Nähe des Bodens die Abflußöffnung T. Oberhalb derselben

sind kreisförmig in das Faß eine Anzahl von Luftlöchern *e* gebohrt, über diesen ist ein zweiter siebartig durchlöcherter, hier nicht gezeichneter Siebboden angebracht, auf welchem Holzspäne aufliegen, mit denen das Faß bis zu *B* gefüllt wird. *B* ist ein innen aufgelegter Deckel, der siebartig durchlöchert ist; in den feinen Sieblöchern hängen Bindfadenenden *c*, die nach unten hin frei hinunterhängen, nach oben hin mit einem Knoten endigen. In dem Deckel *B* sind außerdem noch einige größere Oeffnungen, durch welche Glasröhren *D* hindurchgehen. Das ganze Faß ist mit dem übergreifenden Deckel *A* geschlossen und heißt Gradierfaß oder Essigbildner (Fig. 31).

Um in diesen Essigbildnern Essig zu fabrizieren, wird das ganze Faß samt den Holzspänen zuerst mit fertigem Essig angefeuchtet, dann gießt man alle halbe Stunden etwa 4–5 l Essiggut, d. h. ein Gemisch aus 1 Tl. Spiritus, 5 Tl. Wasser und 2 Tl. Essig oberhalb des Deckels *B* auf. Die Flüssigkeit, welche eine Temperatur von 35° C. haben muß, sickert an den Bindfadenenden hinunter, wird von den Holzspänen in sehr feiner Verteilung aufgenommen und bietet so der von den Luftlöchern *e* einströmenden und durch die Glasröhren *D* wieder entweichenden Luft eine möglichst große Oberfläche dar. Der Alkohol wird allmählich in Essigsäure verwandelt, welche durch das Heberrohr *T* abfließt. Die aus dem ersten Faß erhaltenen Produkte passieren ein zweites und drittes Faß, bis die Oxydation zu Essigsäure beendet ist.

Es ist übrigens noch nicht ganz aufgeklärt, ob bei diesem Prozeß lediglich der Sauerstoff der Luft tätig ist, oder ob nicht auch zugleich Mikroorganismen mitwirken.

Auch die so erhaltene Essigsäure wird wohl ausschließlich als Speiseessig zu Genußzwecken verwendet.

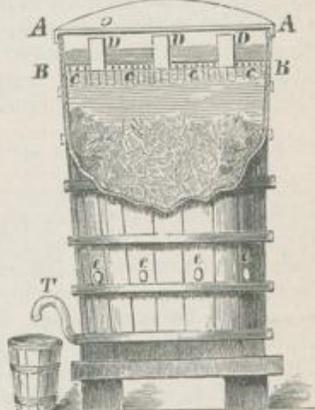
3. Durch trockene Destillation des Holzes. Die Verkohlung des Holzes geschieht nach zwei verschiedenen Verfahren und zwar entweder in sog. Meilern, wenn man die Gewinnung einer möglichst lockeren Kohle im Auge hat, oder in eisernen Retorten, wenn es sich in erster Linie um die flüchtigen Produkte handelt. In letzterem Falle bleibt in den Retorten eine derbere Kohle zurück. Die in beiden Fällen erhaltenen Destillationsprodukte kann man in drei Hauptgruppen einteilen. Von den vielen, bei der Destillation des Holzes sich bildenden Verbindungen sollen hier nur die wichtigsten erwähnt werden.

Die wichtigsten, bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Produkte.

Gasförmige	Flüssige	Teerartige
Wasserstoff H ₂	Essigsäure C ₂ H ₄ O ₂	Benzol C ₆ H ₆
Ammoniak NH ₃	Methylalkohol CH ₃ O	Toluol C ₇ H ₈
Methan CH ₄	Aceton (CH ₃) ₂ CO	Xylol C ₈ H ₁₀
Aethylen C ₂ H ₄		Naphthalin C ₁₀ H ₈
Acetylen C ₂ H ₂		Phenol C ₆ H ₅ · OH
Kohlenoxyd CO		Kresol C ₆ H ₃ · OH
Kohlensäure CO ₂		Guajacol C ₆ H ₄ · OCH ₃ · OH

Selbstverständlich ist die Scheidung in der Praxis keine ganz scharfe, vielmehr enthält eine Gruppe stets geringe Mengen von Substanzen, die in die beiden anderen

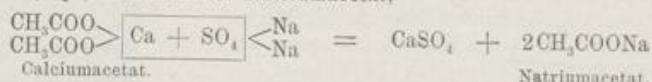
Fig. 31.



Gruppen gehören. — Die gasförmigen Produkte werden in ihrer Gesamtheit als Leucht- oder Heizgas verwendet.

Die flüssigen Anteile kommen unter dem Namen Holzessig zur Verarbeitung und in den Handel; sie enthalten stets mehr oder weniger der teerartigen Produkte aufgelöst und sind daher braun gefärbt.

Zur Verarbeitung auf Essigsäure wird der Holzessig zunächst mit Aetzkalk neutralisiert und die neutrale Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Methylalkohol und Aceton sind flüchtig und gehen in das Destillat; im Rückstand bleibt Calciumacetat. Dieses wird in Wasser gelöst, wobei ein beträchtlicher Teil der teerartigen Verunreinigungen zurückbleibt, und mit Natriumsulfat umgesetzt. Es bilden sich unlösliches Calciumsulfat (Gips) und lösliches Natriumacetat.



welches durch Eindampfen als rötlich gefärbtes Salz, Rotsalz, erhalten wird. Um aus diesem reine Essigsäure herzustellen, erhitzt man es längere Zeit auf 250—260° C. Dadurch wird es nicht bloß wasserfrei, sondern es verbrennen auch alle empyreumatischen Substanzen (Phenole etc.), die aus dem Teer herkommen. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst Acetonbildung eintritt, die nicht bloß Verluste bedeutet, sondern unter Umständen auch zu gefährlichen Explosionen führen kann. Enthielt das Rotsalz kein Natriumchlorid, so kann das daraus erhaltene trockene Natriumacetat direkt mit Schwefelsäure destilliert werden; im anderen Falle muß es



vorher umkristallisiert und dann natürlich nochmals entwässert werden. — Die Destillation geschieht aus gläsernen Retorten mit vorgelegtem *Liebigschen* Kühler. Durch das Aufgießen der konz. Schwefelsäure steigt die Temperatur gewöhnlich schon so hoch, daß Essigsäuredämpfe übergehen. Durch vorsichtiges Erhitzen führt man die Destillation zu Ende. In der Praxis nimmt man mehr Schwefelsäure, als theoretisch nötig wäre, nämlich auf 3 Mol. Natriumacetat 2 Mol. Schwefelsäure (die Theorie verlangt 2 Mol. Natriumacetat + 1 Mol. Schwefelsäure), um die Reaktion bei relativ niedriger Temperatur auszuführen und so einer Verunreinigung des Destillates mit schwefliger Säure vorzubeugen.

Die wasserfreie Essigsäure erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer eisartigen Masse (daher Eisessig), welche bei + 17° C. schmilzt. Sie hat das spez. Gewicht 1,063 bei 18° C. und siedet bei 118° C. C. W. v. ...

Acidum aceticum des Arzneibuches enthält ungefähr 96% wasserfreie Essigsäure und ist eine stechend sauer riechende, stark ätzende Flüssigkeit, die auf 0° C. abgekühlt erstarrt, und sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis klar mischt. Sie siedet bei etwa 117—118° C., ihr spez. Gewicht ist = 1,064. Sie führt im Handel gleichfalls den Namen Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*, und ist durch ein besonderes Lösungsvermögen ausgezeichnet. So löst sie z. B. ätherische Oele und viele organische Verbindungen mit Leichtigkeit auf. Die Dämpfe der Essigsäure sind für die Lungen schädlich; dieselben sind auch entzündlich, fordern also nach beiden Richtungen zur Vorsicht auf.

Prüfung. Der Gehalt einer Essigsäure kann durch das spez. Gewicht nicht ermittelt werden, da infolge eigentümlicher Hydratbildungen eine Säure von 54% Gehalt genau dasselbe spezifische Gewicht zeigt wie eine von 96%. Das Arzneibuch läßt ihn durch Titrieren feststellen. S. Maßanalyse. — Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so

soll die Färbung vor Ablauf von 10 Minuten nicht verschwinden (empyreumatische Substanzen). — Die mit 20 Tl. Wasser verdünnte Säure soll weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Salzsäure), noch durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Zink) verändert werden. 1 ccm Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung gemischt, soll im Verlaufe einer Stunde keine Braunfärbung zeigen (Arsen).

Acidum aceticum dilutum enthält 30 % wasserfreier Essigsäure; 5 ccm sollen nicht weniger als 26 ccm volumetrischer Kaliumhydratlösung zur Neutralisation verbrauchen. Spez. Gewicht = 1,041. Die Prüfung erfolgt, wie unter *Acidum aceticum* angegeben.

Acetum, Essig. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch einen nach dem Verfahren der Schnell essigfabrikation dargestellten, 6 % Essigsäure enthaltenden Essig aufgenommen. — Derselbe ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmack und dem eigentümlich stechenden Geruch der Essigsäure.

Prüfung. Der Essig sei klar. Eine Trübung könnte durch Anwesenheit von Essigälchen (*Anguilulae aceti*) bedingt sein. Durch Schwefelwasserstoff werde er nicht verändert (Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink). — Werden 20 ccm des Essigs mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung und 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gemischt, so soll das Filtrat weder Schwefelsäure noch Chlor enthalten, also auf neuen Zusatz von Baryumnitrat oder Silbernitrat keine Trübung mehr geben. Die geringen zugelassenen Mengen Schwefelsäure und Chlor stammen aus dem bei der Fabrikation zur Verwendung kommenden Brunnenwasser. — Wird auf ein Gemisch aus 2 ccm reiner Schwefelsäure und 2 ccm Essig vorsichtig 1 ccm Ferrosulfatlösung geschichtet, so soll an der Berührungsfäche keine braune Zone sich bilden. (Salpetersäure, die gleichfalls durch das zur Darstellung verwendete Brunnenwasser hineingelangt sein kann.) — 100 g Essig sollen höchstens 0,5 g Verdampfungsrückstand hinterlassen. Derselbe soll keinen scharfen oder bitteren Geschmack besitzen (Pfeffer oder sonstige Gewürze) und muss beim Verbrennen eine alkalisch reagierende Asche geben. Neutrale oder saure Reaktion würden auf Anwesenheit von Mineralsäure, namentlich Schwefelsäure schließen lassen. — Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Acetum pyrolignosum crudum, roher Holzeßig, entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes und enthält neben Essigsäure und Wasser hauptsächlich Aceton, Methylalkohol und die unter den teerartigen Produkten aufgeführten Substanzen, namentlich Phenole. Er ist eine braune, zugleich nach Teer und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit von schwach bitterem, saurem Geschmack. Beim Aufbewahren scheiden sich aus ihm teerartige Substanzen ab.

Prüfung. Der mit gleichem Volumen Wasser verdünnte, hierauf filtrierte Holzeßig werde durch Kaliumferrocyanid höchstens hellblau gefärbt (kleine Mengen von Eisenoxydsalz sind zugelassen, da die Destillation aus eisernen Apparaten erfolgt), ferner durch Baryumnitratlösung oder Silbernitratlösung nicht mehr als opalisierend getrübt (enthalte also nur Spuren von Schwefelsäure bzw. Chlor) und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Blei, Kupfer, Zink). Der Holzeßig enthalte mindestens 6 % Essigsäure (s. Maßanalyse).

Acetum pyrolignosum rectificatum, rektifizierter Holzeßig, wird durch Rektifikation des vorhergehenden aus gläsernen Retorten gewonnen. Er bildet eine hellgelbe, klare Flüssigkeit von saurem, teerartigem Geruch und Geschmack.

Prüfung. Gereinigter Holzessig werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Metalle, wie Blei, Kupfer, Zink). Er enthalte weder Schwefelsäure, Chlor noch Metalle, werde also weder durch Baryumnitrat, Silbernitrat noch durch Schwefelwasserstoff verändert. Der Essigsäuregehalt betrage 5–5,4 % (s. Maßanalyse). Eine Mischung von 1,0 ccm gereinigtem Holzessig, 9 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure müssen 20 ccm Kaliumpermanganatlösung binnen 5 Minuten entfärben (Beweis, daß ein, brenzliche Stoffe enthaltender Essig vorliegt).

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat, CH_3COOK , *Kalium aceticum*, wird durch Sättigen von Kaliumbikarbonat mit Essigsäure, Eindampfen der Lösung und Eintrocknen im Wasserbade, schließlich Erhitzen über freiem Feuer, erhalten. Es ist ein weißes, glänzendes, an der Luft schnell zerfließendes Salz von schwach alkalischer Reaktion, das in 0,36 Tl. Wasser oder in 1,4 Tl. Weingeist löslich ist. Die wäßrige Lösung nimmt auf Zusatz von Ferrichloridlösung eine dunkelrote Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat) und gibt mit Weinsäure im Ueberschuß versetzt einen weißen kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5%ige wäßrige Lösung werde durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei, Zink) nicht verändert. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bleibe sie auf Zusatz von Baryumnitrat klar (Abwesenheit von Schwefelsäure); auf Zusatz von Silbernitrat darf nur geringe Trübung entstehen, es sind also nur Spuren von Chloriden zulässig. 20 ccm der 5%igen wäßrigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen; Rotfärbung = Kupfer).

Liquor Kalii acetici. Zu 50 Tl. Acidum aceticum dilutum werden allmählich 24 Tl. Kaliumbikarbonat eingetragen. Die erhaltene Lösung wird, um die Kohlensäure vollkommen zu entfernen, kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit Kaliumbikarbonat neutralisiert und nach dem Erkalten so weit mit Wasser verdünnt, daß das spez. Gewicht 1,176–1,180 beträgt. 3 Tl. enthalten 1 Tl. trockenes Kaliumacetat. Prüfung wie unter Kalium aceticum.

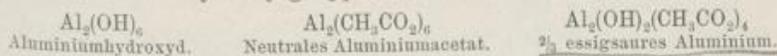
Liquor Ammonii acetici. 5 Tl. Ammoniakflüssigkeit werden mit 6 Tl. Acidum aceticum dilutum gemischt und in einer Porzellanschale kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wird die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und nach dem Filtrieren mit so viel Wasser verdünnt, daß das spez. Gewicht = 1,032–1,034 ist. 100 Tl. enthalten 15 Tl. Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Prüfung auf Metalle, Schwefelsäure und Chlor wie unter Kaliumacetat.

Liquor Ferri subacetici. Ein Gemisch von 5 Tl. Liquor Ferri sesquichlorati und 25 Tl. Wasser wird in eine Lösung von 5 Tl. Liquor Ammonii caustici und 100 Tl. Wasser unter Umrühren allmählich eingegossen. Man achte darauf, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibe. Der erhaltene Niederschlag von Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird erst durch Dekantieren, dann auf einem leinenen Kolatorium so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthält (Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat). Ist dies der Fall, so preßt man den Rückstand so stark als möglich ab und übergießt den zerkleinerten Preßkuchen in einer weithalsigen Flasche mit 4 Tl. Acidum aceticum dilutum und setzt das Gemisch an einen kühlen schattigen Ort, bis unter öfterem Umschütteln völlige Lösung des Ferrihydroxydes eingetreten ist. Die erhaltene Lösung wird nach dem Kolieren mit so viel Wasser verdünnt, daß das spez. Gewicht = 1,087–1,091 ist.

Die Vorschrift ist genau inne zu halten; namentlich dürfen die Verdünnungsverhältnisse nicht geändert werden. Auch ist die Eisenlösung in das Ammoniak einzutragen und nicht umgekehrt, um die Bildung basischen Eisenchlorides zu vermeiden. Um ein gut lösliches Ferrihydroxyd zu bekommen, muß bei der Fällung jede Erwärmung ausgeschlossen werden, und das Auswaschen an einem schattigen Ort unter möglichster Beschleunigung geschehen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Präparat im wesentlichen eine wäßrige Lösung von neutralem Ferriacetat $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mit wechselnden Mengen basischen Ferriacetates $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Es ist eine rotbraune, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung eines rotbraunen Niederschlages von basischem Ferriacetat. (Charakteristisch für neutrales Ferriacetat; bei großem Ueberschuß freier Essigsäure tritt die Zersetzung nicht ein.) — In einer sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung bringt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kaliumsulfoocyanat eine blutrote Färbung hervor (Reaktion auf Ferrisalz). Enthält 4,8—5% metallisches Eisen.

Aluminiumacetat. Das normale Aluminiumacetat würde die Formel $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ haben. Dieses Salz ist im trockenen Zustande nicht bekannt. Die in der Pharmazie meist als „Aluminiumacetat“ oder als „essigsäure Tonerde“ bezeichnete Verbindung ist ein basisches Salz, und zwar $\frac{2}{3}$ essigsäure Tonerde, d. h. Aluminiumhydroxyd, in welchem $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Hydroxylgruppen durch den Essigsäurerest ersetzt sind.



Liquor Aluminiumi acetici, Aluminiumacetatlösung. Ist in der Tat eine Lösung von basischem Aluminiumacetat, und zwar des $\frac{2}{3}$ essigsäuren Aluminiumacetates $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$.

Darstellung. Man löst 30 Tl. Aluminiumsulfat in 80 Tl. Wasser, fügt 36 Tl. verdünnte Essigsäure hinzu und trägt in diese Flüssigkeit unter beständigem Umrühren eine Anreicherung von 13 Tl. Calciumcarbonat in 20 Tl. Wasser ein. Die Mischung bleibt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren stehen. Man sieht alsdann durch, preßt den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, ab und filtriert die Flüssigkeit. Den Darstellungsvorgang hat man sich zweckmäßig in zwei Phasen zu zerlegen.

1. Durch Einwirkung des Calciumcarbonates auf das Aluminiumsulfat entsteht bei Gegenwart von Wasser zunächst Aluminiumhydroxyd (da das Aluminium ein kohlenstoffsaures Salz nicht bildet):



2. Durch die zugesetzte Essigsäure wird das entstandene Aluminiumhydroxyd in das $\frac{2}{3}$ essigsäure Aluminium verwandelt:



Klare, farblose Flüssigkeit, vom spez. Gewicht 1,044—1,048, in 100 Tl. 7,5—8,0 Tl. basisches Aluminiumacetat ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$) enthaltend. Sie riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer und besitzt einen süßlich-zusammenziehenden Geschmack. Sie gerinnt beim Erhitzen im Wasserbade nach Zusatz einer kleinen Menge (0,02%) Kaliumsulfat und wird beim Erkalten wieder flüssig und klar. Dieses Verhalten ist für das $\frac{2}{3}$ -Tonerdeacetat eigentümlich und kann theoretisch nicht erklärt werden. Beim Aufkochen erfolgt Abscheidung eines starken Niederschlages, indem Spaltung in Aluminiumhydroxyd und Essigsäure eintritt.

Prüfung. Das Präparat soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (braune Färbung oder Fällung = Blei; bezieht sich darauf, daß Aluminiumacetatlösungen auch durch Umsetzen von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat bereitet werden). — Beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Alkohol trete sogleich nur ein Opalisieren aber kein Niederschlag auf. (N = unzulässige Mengen von Calciumsulfat.) — Werden 10 g mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak in der Wärme gefällt, so

sollen nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 0,23 bis 0,26 g Aluminiumoxyd erhalten werden, wodurch der richtige Gehalt an basischem Aluminiumacetat festgestellt wird. — Eine Mischung aus 1 ccm Aluminiumacetatlösung und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll nach Verlauf einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen (Arsen).

Bleiacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, *Plumbum aceticum*, wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten. Das neutrale Salz kristallisiert aus schwach essigsaurer wässriger Lösung mit 3 Mol. Wasser in Form farbloser, glänzender, durchscheinender rhombischer Säulen.

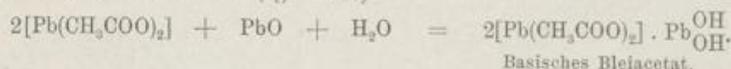
An der Luft geben die Kristalle etwas Essigsäure ab — sie riechen nach Essigsäure — und bedecken sich mit einer Schicht von unlöslichem, basischem Bleikarbonat. Sie sind in 2,3 Tl. Wasser oder in 29 Tl. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süßlich adstringierend (daher Bleizucker) und gibt mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei PbS , mit Schwefelsäure weißes Bleisulfat PbSO_4 , mit Kaliumjodid gelbes Bleijodid PbJ_2 . Die kalt gesättigte wässrige Lösung bläut rotes Lackmuspapier, weil das Salz stets schwach basisch ist infolge Abdunsten der Essigsäure, nach starkem Verdünnen mit Wasser zeigt sie saure Reaktion, infolge Dissoziation des Salzes, vgl. Ionen-Theorie S. 289.

Prüfung. In 10 Tl. Wasser löse sich das Bleiacetat entweder klar oder nur schwach opalisierend auf; starke Trübung würde ungehörigen Gehalt an Bleisubkarbonat anzeigen. — Die wässrige Lösung gebe mit Ferrocyankalium einen rein weißen Niederschlag. Bläuliche Färbung würde Eisen, rötliche Kupfer anzeigen.

Plumbum aceticum crudum, Bleizucker, wird technisch durch Auflösen von Bleiglätte in Holzessig gewonnen.

Prüfung. 1 Tl. des Salzes darf mit 3 Tl. Wasser eine opalisierende Lösung geben, in welcher jedoch durch Ferrocyankalium kein gefärbter Niederschlag entstehen darf (Eisen oder Kupfer).

Basisches Bleiacetat ist in dem *Liquor Plumbi subacetici*, Bleiessig, Bleiextrakt, enthalten. Zur Darstellung des letzteren werden 3 Tl. rohes Bleiacetat mit 1 Tl. Bleiglätte und 0,5 Tl. Wasser so lange im Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch eine rötlich-weiße oder weiße Farbe angenommen hat. Hierauf setzt man noch 9,5 Tl. vorher ausgekochtes Wasser hinzu, erwärmt kurze Zeit und läßt dann erkalten. Die in einem gut verschlossenen Gefäße abgesetzte Flüssigkeit wird filtriert und durch Verdünnen mit Wasser auf das spez. Gewicht 1,235—1,240 gebracht. Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher; neutrales Bleiacetat verbindet sich mit Bleioxyd und Wasser zu basischem Bleiacetat (vgl. S. 27).



Der Bleiessig bildet eine farblose Flüssigkeit von süßem, adstringierendem Geschmack und alkalischer Reaktion (Unterschied von neutralem Bleiacetat). Schwefelwasserstoff fällt daraus schwarzes Bleisulfid PbS , Natriumhydroxyd weißes Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$, das im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist. — Auf Zusatz von Ferrichlorid entsteht unter Abscheidung von Bleichlorid eine Mischung von rötlicher Farbe. Es werden nämlich gebildet Ferriacetat und Ferrihydroxyd.

Prüfung. Der mit Essigsäure angesäuerte Bleiessig soll auf Zusatz von Kaliumferrocyanid einen rein weißen Niederschlag geben. Bei Anwesenheit von Kupfer würde der Niederschlag durch Bildung von Ferrocyankupfer FeCy_4Cu_2 rötlich gefärbt erscheinen.

Der Bleiessig zieht aus der Luft ungemein leicht Kohlensäure an und trübt sich dann unter Bildung von basischem Bleikarbonat. Er ist daher in nicht zu großen, bis unter den Stopfen gefüllten, gut verschlossenen Gefäßen vorsichtig aufzubewahren.

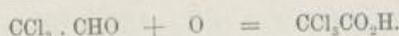
Zinkacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, *Zincum aceticum*, wird durch Auflösen von Zinkoxyd oder Zinkkarbonat in verdünnter Essigsäure erhalten. Aus der schwach essigsaurer Lösung kristallisiert das Salz in weißen, glänzenden Schuppen mit 2 Mol. H_2O .

Es ist in 3 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in 36 Tl. Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine tiefrote Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat); — auf Zusatz von Kalilauge entsteht ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$, der im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist; aus dieser alkalischen Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff weißes Schwefelzink ZnS . (Magnesiumhydroxyd würde in Kalilauge unlöslich sein.)

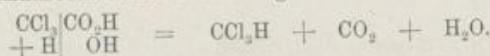
Prüfung. Aus der 10%igen wäßrigen Lösung soll durch Schwefelwasserstoff ein rein weißer Niederschlag (ZnS) gefällt werden (Kadmium fällt gelb, Kupfer schwarz, Blei braun, Eisen schwarz). Die vom Schwefelzink abfiltrierte Flüssigkeit darf keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder Erden) und beim gelinden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure keine schwarze Färbung annehmen. Dieselbe könnte von empyreumatischen organischen Substanzen herrühren, auch von anderen organischen Säuren, z. B. Weinsäure.

Monochloressigsäure, $CH_2ClCOOH$, *Acidum monochloro-aceticum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure erhalten und bildet sehr leicht lösliche, hygroskopische Kristalle, die bei $62^\circ C$. schmelzen und bei $178^\circ C$. sieden. Die Säure wird in konz. Lösung bisweilen als Aetzmittel bei Warzen oder Hühneraugen benützt, es ist jedoch Vorsicht anzuempfehlen!

Trichloressigsäure, CCl_3CO_2H , *Acidum trichloro-aceticum*, wird durch Oxydation von Chloralhydrat mit rauchender Salpetersäure und nachfolgende Destillation dargestellt.

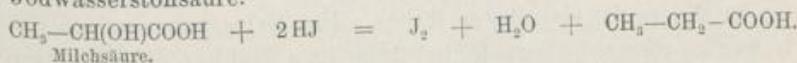


Farblose, leicht zerfließliche Kristalle, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Schmelzpunkt $55^\circ C$., Siedepunkt $195^\circ C$. Die Säure zerfällt beim Destillieren mit Wasser oder Natriumkarbonat oder Natronlauge in Chloroform und Kohlensäure



Ein freie Salzsäure haltendes Präparat wird daran erkannt, daß die 10%ige Lösung durch Silbernitrat sofort stark getrübt wird. Vorsichtig aufzubewahren! Anwendung als Aetzmittel.

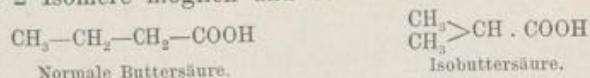
Propionsäure, $C_3H_6O_2$, bez. CH_3-CH_2-COOH , entsteht durch Oxydation des normalen Propylalkohols oder durch Reduktion der Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure.



Sie bildet eine der Essigsäure sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei $140^\circ C$. siedet. In Wasser ist sie in jedem Verhältnisse löslich.

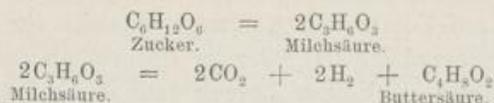
Buttersäuren, $C_4H_8O_2$.

Es sind 2 Isomere möglich und bekannt:



Die normale Buttersäure oder Gärungsbuttersäure kommt als Buttersäure-Glyzerinester im Butterfett vor. Sie entsteht ferner bei der Buttersäuregärung aus Zucker, Stärke und Milchsäure, oder durch Oxydation von normalem Butylalkohol.

Darstellung. Man versetzt eine Traubenzuckerlösung mit saurer Milch, faulem Käse und Kreidepulver und läßt bei 30—35° C. gären. Es bildet sich zunächst Milchsäure, bezw. milchsaurer Kalk, der bei weiterem Stehen in buttersauren Kalk sich umwandelt.



Der buttersaure Kalk wird durch Schwefelsäure zersetzt und die freie Buttersäure über Chlorcalcium destilliert. — Sie ist eine ölige, ranzig riechende Flüssigkeit, die bei —12° C. fest wird und bei 163° C. siedet. Sie ist in Wasser löslich, wird aber aus ihrer Lösung durch Salze abgeschieden (ausgesalzen). Von den Salzen ist das Calciumsalz wichtig $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in heißem.

Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$, kommt in freiem Zustande im Johannisbrot, den Früchten von *Siliqua dulcis*, vor und kann durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten werden. Sie ist der normalen Buttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser und siedet bei 154° C. Ihr Calciumsalz $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ ist in heißem Wasser löslicher als in kaltem.

Valeriansäuren, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur 2 praktisches Interesse.

Normale Valeriansäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, wird durch Oxydation des normalen Amylalkohols erhalten. Sie siedet bei 184—185° C. und ist der Buttersäure ähnlich; sie löst sich aber nur schwer in Wasser.

Isovaleriansäure oder die gewöhnliche Valeriansäure, *Acidum valerianicum*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist in freiem Zustande in der Wurzel von *Valeriana officinalis* und *Angelica officinalis* enthalten und wurde früher durch Destillation der Baldrianwurzel mit Wasser gewonnen. Gegenwärtig wird sie durch Oxydation des Isoamylalkohols (Gärungsamylalkohols) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei 175° C. siedet. In Wasser ist sie schwer löslich. Ihre Salze haben wie diejenigen der höheren Säuren dieser Reihe fettartigen Habitus. Sie besitzen ein glänzendes Aussehen und fühlen sich fettig an. Pharmazeutische Verwendung finden bisweilen: *Bismutum valerianicum*, *Zincum valerianicum*, *Chininum valerianicum*.

Kapronsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, kommt im freien Zustande im Schweiß, als Glycerinester in einigen Fetten, z. B. im Kokosfett und in der Ziegenbutter, vor. Die normale Säure siedet bei 205° C. und besitzt unangenehmen, schweißartigen Geruch.

Die höheren Fettsäuren.

Die wichtigsten der höheren Fettsäuren bilden entweder im freien Zustande oder in Form von Fettsäure-Glyzerinestern den Hauptbestandteil der natürlich vorkommenden Fette und Oele des Tier- und Pflanzenreiches, auch kommen sie als Ester einwertiger Alkohole in den Wachsarten vor. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur sämtlich fest, in Wasser so gut wie unlöslich und nicht destillierbar. Aus Alkohol und Aether können sie kristallisiert werden. Sie werden aus den Fetten und Oelen dargestellt, indem man dieselben mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Kalkmilch verseift. Die resultierenden Kali-, Natron- oder Kalkseifen werden durch Säuren zerlegt, worauf sich die in Wasser unlöslichen Fettsäuren abscheiden. Man erhält auf diese Weise stets Gemenge verschiedener Fettsäuren, welche durch geeignete Operationen, z. B. Umkristallisieren oder fraktioniertes Füllen, getrennt werden (s. Glycerin).

Laurinsäure, C12H24O2, kommt als Glyzerinester im Oleum Lauri (von Laurus nobilis) vor, ferner im Kokostalg und in den Pichurimbohnen. Weiße, bei 43° C. schmelzende Nadeln.

Myristinsäure, C14H28O2, als Glyzerinester im Oleum Nucistae (von Myristica moschata), ferner im Kokostalg und im Walrat. Bei 54° C. schmelzende Kristallblättchen.

Palmitinsäure, C16H32O2, neben Stearinsäure und Oelsäure in allen animalischen und vegetabilischen Fetten, im japanischen Wachs, im Walrat und im Bienenwachs. Bei 62° C. schmelzende Kristallschuppen.

Stearinsäure, C18H36O2 ist an Glycerin gebunden in den meisten, namentlich den festen Fetten (Talg) vorhanden. Sie bildet weiße, bei 69° C. schmelzende Blättchen. Die im Handel vorkommende Stearinsäure, Acidum stearinicum, Stearin, ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure und dient besonders zur Kerzenfabrikation. In der Pharmazie findet sie zur Bereitung einiger Salben Anwendung.

Arachinsäure, C20H40O2, kommt als Glyzerinester in der Butter und namentlich in dem Arachidenöl (von Arachis hypogaea) vor. Kleine, glänzende, bei 75° C. schmelzende Blätter.

Cerotinsäure, C27H54O2, kommt in freiem Zustande im Bienenwachs und im Carnaubawachs vor; als Cerotinsäure-Ceryläther bildet sie den Hauptbestandteil des chinesischen Wachses. Körnige, bei 78° C. schmelzende Kristalle.

Ungesättigte Säuren CnH2n-2O2. H 187.

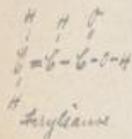
Akrylsäure C3H4O2 C2H3COOH Oelsäure C18H34O2
Krotonsäuren C4H6O2 Erukasäure C22H42O2 (f. suchen auch in Raff. Öst.)

Die Säuren dieser Reihe sind als Oxydationsprodukte der ungesättigten Alkohole aufzufassen. Sie unterscheiden sich von den Fettsäuren durch eine Differenz von minus 2H. In Betreff ihrer Konstitution kann man sich vorstellen, daß zwei Kohlenstoffatome untereinander doppelt gebunden sind, z. B.

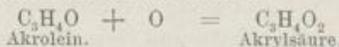


F. in. andring, inff für die Fähigkeit katalysen H. in. Halogene zu addieren u. je in jenen Fällen brenn. kann
Fähigkeit katalysen u. in hängig sein. C2H3COOH + HCl + H2O
Akrilsäure
Kohlhydroxydoxid eines Fettäthers

Von praktischer Wichtigkeit ist in der ganzen Reihe eigentlich nur die Oelsäure.

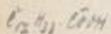


Akrylsäure (Propensäure), $C_3H_4O_2$; $CH_2=CH-COOH$, wird durch Oxydation des zugehörigen Aldehydes, des Akroleins, erhalten.



Sie ist eine der Essigsäure ähnliche, bei 139—140° C. siedende Flüssigkeit.

Krotonsäure, $C_4H_6O_2$, wird durch Oxydation des Krotonaldehydes erhalten und ist in verschiedenen isomeren Modifikationen bekannt.



Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, *Acidum oleïnicum*, Olein, kommt als Oelsäureglyzerinester in den meisten Fetten und Oelen vor. Namentlich die flüssigen Fette, d. h. die Oele, sind besonders an Oelsäureglyzerinester reich; fettes Mandelöl ist beinahe reiner Oelsäureglyzerinester. Zur Darstellung von Oelsäure werden meist fette Oele verarbeitet; große Quantitäten aber werden auch als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation erhalten.

Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das bei +4° C. erstarrt und dann bei +14° C. wieder schmilzt. In reinem Zustande ist sie geruchlos und rötet Lackmuspapier nicht. An der Luft absorbiert sie, namentlich wenn sie nicht ganz rein ist, lebhaft Sauerstoff und reagiert dann sauer und nimmt gelbliche Färbung an. Mit Basen gibt sie Salze, die denen der Fettsäuren ganz ähnlich sind. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden heißen Seifen. Das Bleisalz, durch seine Löslichkeit in Aether gekennzeichnet, ist die Grundlage verschiedener Pflaster.

Bringt man die Oelsäure mit wenig salpetriger Säure zusammen — schüttet man z. B. Kupferschnitzel in ein Reagenzrohr, übergießt dieselben mit kalter Salpetersäure und schichtet Oelsäure darauf — so erfährt sie eine eigentümliche Umwandlung. Sie geht nämlich in die isomere feste Elaidinsäure (Schm. P. 51°) über. Die Reaktion ist von dem Arzneibuche zur Prüfung vieler fetter Oele benützt worden; sie heißt kurzhin die Elaidinprobe.

Erukasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, ist als Glyzerinester im fetten Oele des schwarzen und des weißen Senfes enthalten und bildet lange, bei 33—34° C. schmelzende Nadeln.

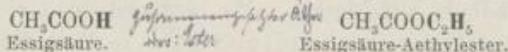
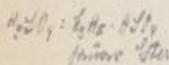
Der Oelsäure sehr ähnlich sind zwei noch wenig untersuchte Säuren, die Leinölsäure und die Rizinusölsäure.

Leinölsäure, kommt als Glycerinester in allen trocknenden Oelen, z. B. Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nußöl vor. Sie bildet ein gelbliches Oel. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert. Sie ist ein Gemisch mehrerer Säuren der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$.

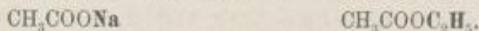
Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, kommt als Glycerinester im Rizinusöl vor und bildet ein farbloses, bei 0° C. erstarrendes Oel. Durch salpetrige Säure geht sie in feste Rizinelaïdinsäure über.

Ester. = Salze der Säuren mit Alkylresten.

Unter Estern oder Säureäthern versteht man Verbindungen, welche sich von Säuren in der Weise ableiten, daß die vertretbaren Wasserstoffatome derselben durch Radikale (Alkylreste) ersetzt sind.



Man kann diese Verbindungen mit den Salzen vergleichen und sie als Salze auffassen, in denen an Stelle von Metall organische Reste stehen.



Äther
 Zusammenhang sehr fest, kann man sich vorstellen als Mischel, in denen die O. Atome der OH-Gruppen durch Wasserstoffatome ersetzt sind.
 C_2H_5 - OH. C_2H_5 - O - (CO_2)
 Essigsäure - Aethylester.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.



2. Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole.



3. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der Säuren, z. B.



Die am häufigsten angewandte Methode ist die unter Nr. 2 angeführte. Die Esterbildung nach dieser Reaktion wird beschleunigt durch Anwesenheit wasserentziehender Mittel, z. B. H_2SO_4 , HCl .

Ester der unorganischen Säuren.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren haben wir bereits als Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe besprochen; sie lassen sich eben ihrem Ursprunge nach in mehrfacher Weise betrachten. Das Monochloräthan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist unzweifelhaft ein Chlorderivat des Aethans und kann ja aus diesem durch direkte Chlorierung auch erhalten werden (s. S. 311). Andererseits läßt sich aber dieser Körper auch als Aethylester der Chlorwasserstoffsäure auffassen,



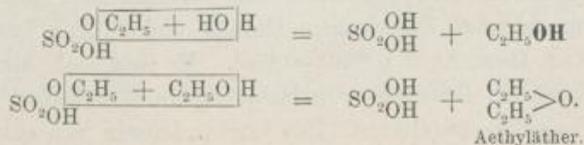
und die Bildungsweise desselben aus Alkohol und Chlorwasserstoff erweist die Richtigkeit auch dieser Auffassung.

**Ester der Schwefelsäure.**

Als zweibasische Säure wird die Schwefelsäure auch zwei Reihen von Estern geben, nämlich saure und neutrale.



Von besonderer Wichtigkeit sind namentlich die unter dem Namen der Aetherschwefelsäuren bekannten „sauren Ester“. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole. Beim Erhitzen mit Wasser zerfallen sie wieder in Schwefelsäure und Alkohole, beim Erhitzen mit Alkohol geben sie Aether, z. B.



Von praktischer Wichtigkeit ist namentlich der saure schwefelsaure Aethylester, auch Aethylschwefelsäure genannt.

Aethylschwefelsäure, $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, entsteht durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Aethylalkohol, auch durch Addition von Aethylen zu Schwefelsäure. Sie bildet Salze, indem das H-Atom der Schwefelsäure gegen Metall ausgetauscht wird. Das äthylschwefelsaure Baryum ist in Wasser löslich und unterscheidet sich dadurch vom gewöhnlichen Baryumsulfat.

Die Aethylschwefelsäure ist der wesentliche Bestandteil der *Mixtura sulfurica acida*.

Reichle 870.

Ester der Salpetersäuren.

Salpetersäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3$, Aethylnitrat. Destilliert man Aethylalkohol mit Salpetersäure, so wird die letztere zum Teil zersetzt, und man erhält ein Gemenge von Salpetrigsäureäthylester, Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Setzt man jedoch dem Gemisch etwas *Harnstoff* zu, so wird die Zersetzung vermieden, und man erhält einen reinen Salpetersäureäthylester. Derselbe bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 86°C . siedende Flüssigkeit. Beim raschen Erhitzen explodiert der Ester leicht.

Salpetrigsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, Aethylnitrit, erhält man am leichtesten durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure und Kupferspänen. Das Kupfer reduziert die Salpetersäure zu salpetriger Säure, diese verbindet sich mit dem Alkohol zu Salpetrigsäureäthylester. Derselbe ist eine angenehm, apfelähnlich riechende Flüssigkeit, die bei $+18^\circ \text{C}$. siedet. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Spiritus Aetheris nitrosi* eine Salpetrigsäureäthylester enthaltende Flüssigkeit aufgenommen.

Spiritus Aetheris nitrosi, versüßter Salpetergeist.

Darstellung. 3 Tl. Salpetersäure werden mit 5 Tl. Weingeist vorsichtig überschichtet und ohne umzuschütteln 2 Tage zur Seite gestellt. Alsdann wird die Mischung im Wasserbade aus einer Glasretorte destilliert und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 Tl. Weingeist enthält. Die Destillation wird fortgesetzt, solange noch etwas übergeht, aber unterbrochen, sobald in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisiert, darauf nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rektifiziert und in einer Vorlage aufgefangen, welche 2 Tl. Weingeist enthält. Die Destillation wird unterbrochen, sobald die Gesamtmenge in der Vorlage 8 Tl. beträgt.

Wie unter Salpetersäureäthylester angegeben ist, wird bei der Einwirkung auf Alkohol die Salpetersäure reduziert, und man erhält neben den Oxydationsprodukten des Alkohols Salpetrigsäureäthylester. Da gleichzeitig etwas salpetrige Säure übergeht, so ist das Neutralisieren mit Magnesiumoxyd und das Rektifizieren vorgeschrieben.

Der versüßte Salpetergeist bildet eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch und süßlich brennendem Geschmack. Spez. Gewicht = $0,840-0,850$. Er läßt sich klar mit Wasser mischen und ist ein Gemenge von Salpetrigsäureäthylester, Alkohol, Aldehyd und Essigsäureäthylester. Das Vorhandensein von salpetriger Säure

zeigt sich dadurch, daß beim Mischen mit konzentrierter, frischbereiteter Lösung von Ferrosulfat in Salzsäure eine dunkelbraune Färbung entsteht.

Unter dem Einfluss von Licht, Luft und Feuchtigkeit neigt er zur Zersetzung und reagiert dann sauer. Eine geringe Menge freier Säure hat das Arzneibuch zugelassen. Werden nämlich 10 ccm mit 0,2 ccm Normal-Kalilauge versetzt, so soll das Gemisch keine saure Reaktion zeigen. Mehr Säure, als diesen 0,2 ccm Normalalkali entspricht, ist also unstatthaft.

Salpetrigsäureamylester, $C_5H_{11}.NO_2$, *Amylium nitrosum*, Amylnitrit. Zur Darstellung sättigt man Amylalkohol mit Salpetrigsäureanhydrid und destilliert nach mehrtägigem Stehen das gebildete Amylnitrit ab. Das Destillat wird durch gebrannte Magnesia oder Natriumbikarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen und dann über geschmolzenem Calciumchlorid destilliert.



Das Amylnitrit siedet bei 97—99° C. und ist eine gelbliche, neutrale, klare Flüssigkeit von gewürzhaftem Geschmack und fruchtartigem Geruche. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Entzündet verbrennt es mit gelb leuchtender, rußender Flamme. Durch Licht, Luft und Feuchtigkeit wird es allmählich zersetzt und nimmt dabei unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure saure Reaktion an. Spez. Gewicht 0,870—0,880.

Prüfung. 5 ccm Amylnitrit dürfen die Alkalität einer Mischung von 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 1 ccm Wasser nicht aufheben, widrigenfalls das Präparat zu sauer ist. — 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, soll weder eine braune, noch eine schwarze Färbung hervorrufen. Dieselbe würde auf Verunreinigung durch aldehydartige Verbindungen (Valeraldehyd) deuten.

Das Amylnitrit ist vorsichtig und vor Tageslicht geschützt aufzubewahren. Da es schon in sehr geringen Mengen unangenehm wirkt, so hat man sich vor dem Einatmen seiner Dämpfe in acht zu nehmen!

Von Estern unorganischer Säuren wäre noch der Borsäureäthylester $BO_3(C_2H_5)_3$ zu erwähnen. Er entsteht beim Erhitzen von Borsäure mit Aethylalkohol und besitzt die Eigenschaft, mit grünesäumter Flamme zu brennen. Aus diesem Grunde benützt man diese Verbindung zum Nachweis der Borsäure.

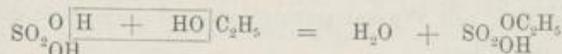
Ester organischer einbasischer Säuren.

Von allen Estern einbasischer Säuren mit den uns bisher bekannten einatomigen Alkoholen ist der Essigsäureäthylester der wichtigste.

Essigsäureäthylester, $CH_3COOC_2H_5$, *Aether aceticus*, Essigäther.

Die Darstellung geschieht meist in der Weise, daß man entwässertes Natriumacetat mit Aethylschwefelsäure destilliert. Um Natriumacetat zu entwässern, erhitzt man das kristallisierte Salz in einer eisernen oder porzellanenen Schale unter Umrühren. — Es schmilzt in seinem Kristallwasser und verwandelt sich allmählich in ein trockenes Pulver. Ist dieser Punkt eingetreten, so erhitzt man noch eine kurze Weile, bis die Masse ein fettartiges Aussehen annimmt, und pulvert dieselbe nach dem Erkalten. Würde man das Erhitzen weiter fortsetzen, so könnte ein Verlust durch Bildung von Aceton eintreten. — 10 Tl. so entwässertes Natriumacetat werden in einem Kolben, der mit einem *Liebigschen* Kühler in Verbindung steht, mit einer erkalteten Mischung von 15 Tl. engl. Schwefelsäure und 6 Tl. Weingeist übergossen. Die Reaktion geht sogleich vor sich — schon ohne künstliche Erwärmung destilliert Essigäther über — und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Die Destillation geschieht am besten aus dem Wasserbade, indessen kann man sie auch mit einiger Vorsicht aus einem Sandbade, ja selbst über freiem Feuer ausführen.

Der Vorgang ist folgender: Schwefelsäure und Aethylalkohol vereinigen sich zu Aethylschwefelsäure.



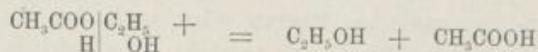
Die Aethylschwefelsäure setzt sich mit Natriumacetat zu saurem schwefelsaurem Natrium und Essigsäureäthylester um.



Das Destillat ist Essigäther mit geringen Mengen Alkohol, Essigsäure, Wasser, unter Umständen (wenn man zu hoch erhitzt hatte) auch schwefliger Säure. Man schüttelt es mit geringen Mengen dünner Sodalösung zweimal aus, wodurch Säuren und Alkohol beseitigt werden, hebt die ätherische Schicht ab, entwässert sie durch geschmolzenes Calciumchlorid und rektifiziert sie aus dem Wasserbade.

Der Essigäther ist eine klare, farblose, neutrale, leicht flüchtige Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Geruche. Er soll zwischen 74 und 76° C. sieden, sein spez. Gewicht = 0,900—0,904 sein. Mit Weingeist und Aether ist er in jedem Verhältnis klar mischbar. 10 Vol. Wasser lösen 1 Vol. Essigäther, umgekehrt lösen 36 Vol. Essigäther 1 Vol. Wasser.

In wasserfreiem Zustande ist der Essigäther fast unbegrenzt haltbar, schon geringe Mengen Feuchtigkeit aber disponieren ihn zur Zersetzung in Essigsäure und Alkohol; er reagiert in diesem Falle sauer. Wie der



Aether, so ist auch der Essigäther leicht entzündlich; seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, daher Vorsicht!

Prüfung. Der Essigäther röte blaues Lackmuspapier nicht sofort, enthalte also keine freie Säure (Essigsäure). — Werden gleiche Raumteile Essigäther und Wasser kräftig zusammengeschüttelt, so soll die wäßrige Schicht nicht mehr als um $\frac{1}{10}$ ihres Volumens zunehmen. (Größere Zunahme würde auf Verfälschung mit Weingeist schließen lassen.) Wird 1 Raumteil Essigäther auf 1 Raumteil konzentrierter Schwefelsäure geschichtet, so zeige sich keine gefärbte Zone. (Verunreinigungen, von fuselhaltigem Weingeist herrührend.) Auf bestem Fließpapier verdunstet, zeige der Essigäther keinen fremdartigen Geruch.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen Gerüche, welche auffallend an diejenigen vieler Früchte erinnern. Sie dienen daher zur Fabrikation sog. Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte durch die Anwesenheit dieser Ester bedingt wird, ist bisher noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Apfeläther: 1 Tl. Isovaleriansäureamylester und 8 Tl. Weingeist.

Ananasäther: 1 Tl. Buttersäureäthylester und 8 Tl. Weingeist.

Aprikosenäther: Buttersäureamylester und Amylalkohol.

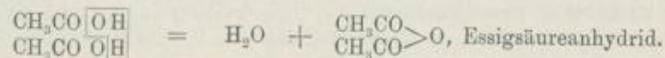
Birnenäther: Essigsäureamylester, Essigäther und Weingeist.

Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureamylester.

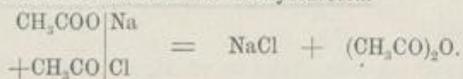
Der Walrat, *Cetaceum*, besteht aus Palmitinsäurecetyler, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$, das chinesische Wachs aus Cerotinsäurecetyler $C_{27}H_{53}O_2 \cdot C_{27}H_{55}$. Das Bienenwachs ist ein Gemenge von Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ und Palmitinsäuremelissylester $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$.

Säureanhydride. *Birdall 8.69. H. 115.*

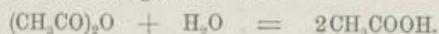
Dieselben leiten sich von organischen Säuren dadurch ab, daß zwei Moleküle unter Wasseraustritt sich vereinigen. Die Abspaltung des Wassers geschieht aus den Elementen der Carboxylgruppen, z. B.



Essigsäureanhydrid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, das wichtigste aller Säureanhydride, entsteht durch Destillation von Natriumacetat mit Acetylchlorid.



Es ist eine farblose, bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 137°C . siedet und mit Wasser wieder Essigsäure bildet.

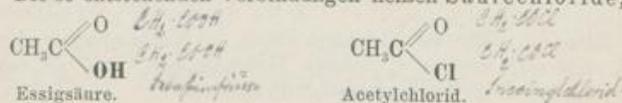


Man verwechsle das Essigsäureanhydrid nicht mit der wasserfreien Essigsäure CH_3COOH ! Durch Kochen der Alkohole mit Essigsäureanhydrid entstehen die Ester der Essigsäure. Daher verwendet man das Essigsäureanhydrid zum „Acetylieren“.

Brennsteinanhydrid: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ 107°

Säurechloride. *Birdall 8.67. H. 104.*

Die Hydroxylgruppe in der Carboxylgruppe der Säuren kann durch Halogene ersetzt werden. Von praktischer Wichtigkeit ist namentlich die Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Chlor. Die so entstehenden Verbindungen heißen Säurechloride, z. B.



Bildungsweise. Man erhitzt die wasserfreien Säuren mit Chlorphosphor.



Die Säurechloride sind ungemein reaktionsfähige Körper. Mit Alkoholen z. B. geben sie Ester, durch Einwirkung von Ammoniak entstehen aus ihnen Säureamide; durch Erhitzen mit organischen Salzen entstehen die Säureanhydride.

Acetylchlorid, CH_3COCl , entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure und bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 55°C . siedet. Mit Wasser setzt sie sich zu Essigsäure um.



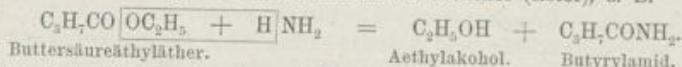
Säureamide. 15. 1. 18. H 111

Leiten sich von Säuren dadurch ab, daß die in der Carboxylgruppe stehende Hydroxylgruppe OH durch den Rest des Ammoniaks NH₂, den Amidorest, ersetzt wird. Die Säureamide entstehen:

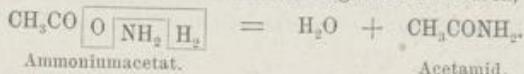
1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride, z. B.



2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säureäther (Ester), z. B.

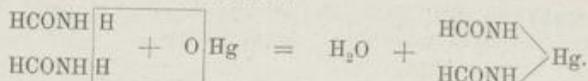


3. Durch Destillation der Ammoniumsalze organischer Säuren, z. B.



Formamid, HCONH₂, **Formamidum**, wird entweder durch Destillation von Ammoniumformiat (ameisensaurem Ammon) oder durch Behandeln von Ameisensäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 192–195° C. unter teilweiser Zersetzung siedet. Dient unter anderem zur Darstellung von *Chloralum formamidatum*.

Hydrargyrum formamidatum, Quecksilberformamid (HCONH)₂Hg. Das Formamid hat schwach saure Eigenschaften; ein H-Atom der NH₂-Gruppe ist gegen Metall, z. B. Quecksilber, ersetzbar.



Das obige Präparat ist bisher nur in wässriger Lösung erhalten worden. Man stellt dieselbe dar, indem man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Formamid auflöst. Die wässrige Lösung gibt mit Eiweiß keine unlösliche Verbindung, wird auch durch Natronlauge nicht zersetzt; Schwefelammonium aber fällt schwarzes Quecksilbersulfid HgS aus. Die Lösungen des Quecksilberformamids werden durch das Tageslicht zersetzt, müssen daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Sie finden medizinische Anwendung zu subkutanen Injektionen.

Acetamid, CH₃CONH₂, wird durch Destillation von Ammoniumacetat gewonnen und bildet große nadelförmige Kristalle, die bei 79° C. schmelzen und bei 222° C. sieden. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verbindet sich mit Quecksilberoxyd gleichfalls zu wasserlöslichem Quecksilberacetamid (CH₃CONH)₂Hg, welches in Kristallen erhalten worden ist.

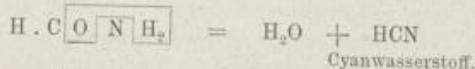
Säurenitrile und Säurecyanide.

Dieselben sind charakterisiert durch das Vorhandensein der einwertigen Gruppe —CN. Sie sind ungemein wichtige Verbindungen, weil sie namentlich den Aufbau höherer organischer Verbindungen ermöglichen.

Ihre allgemeine Formel ist R—CN, wobei R ein beliebiges einwertiges Radikal bedeutet.

Allgemeine Bildungsweisen.

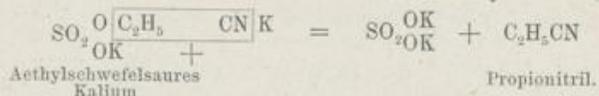
1. Durch Destillation der Säureamide, z. B.



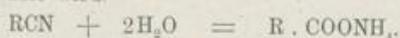
2. Durch Einwirkung von Jodradikalen (Alkyljodiden), auf Cyankalium, z. B.



3. Durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Cyankalium, z. B.



Alle Cyanide gehen beim Kochen mit Wasser (am besten unter Zusatz von etwas Säure oder Alkali) in Säuren über, indem die Cyangruppe in die Karboxylgruppe verwandelt wird.



Formonitril, HCN, ist die schon mehrfach abgehandelte Blausäure. Durch Einwirkung von Wasser geht diese in Ameisensäure HCOOH über.

Acetonitril, CH₃CN, wird durch Destillation von Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid erhalten und ist eine angenehm riechende, bei 82° C. siedende Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Wasser gibt sie Essigsäure.

Knallsäure, Nitroacetonitril CH₂(NO₂)CN, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Das knallsaure Quecksilber (Knallquecksilber) CHg(NO₂)CN entsteht beim Erwärmen einer Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Mercurinitrat. Es ist eine höchst gefährliche, leicht explodierende Verbindung, die zur Fällung von Zündhütchen etc. angewendet wird.

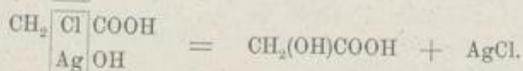
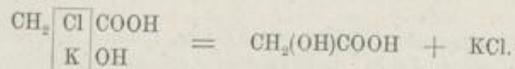
Oxysäuren.

Sie leiten sich von Säuren dadurch her, daß ein ausserhalb der *Karboxylgruppe* stehendes H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt wird. Dadurch erhalten diese Verbindungen zugleich einen alkoholischen Charakter; sie sind zugleich Säuren, weil sie die Karboxylgruppe enthalten, und Alkohole, weil alkoholische Gruppen in ihnen enthalten sind; z. B. leitet sich von der Essigsäure eine Oxyessigsäure (Glykolsäure) CH₂(OH)COOH ab. Dieselbe enthält neben der Karboxylgruppe —COOH noch die primär-alkoholische Gruppe —CH₂.OH. Die alkoholischen Gruppen folgen auch in diesen Verbindungen den allgemeinen Reaktionen,

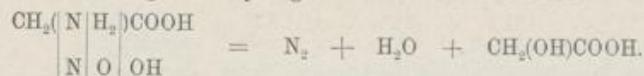
d. h. die primären werden bei der Oxydation in die Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ und weiterhin in die Karboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ verwandelt, die sekundären gehen in die Ketongruppe =C=O über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

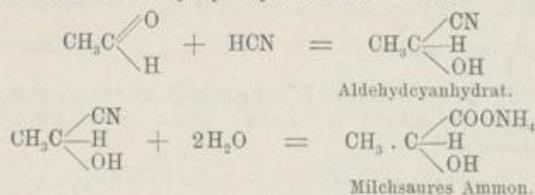
1. Durch Behandeln der gechlorten Fettsäuren mit Wasser, Kaliumhydroxyd oder feuchtem Silberoxyd, z. B.



2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren.



3. Durch Kochen der Aldehydcyanhydrate mit Wasser.



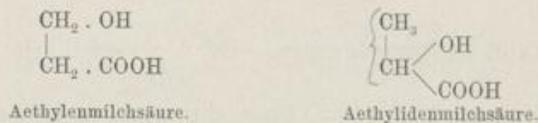
4. Durch teilweise Oxydation der 2atomigen Alkohole, z. B.



Von den Oxysäuren der einbasischen Säuren sind eigentlich nur die beiden möglichen Oxypropionsäuren (Milchsäuren) von praktischer Wichtigkeit. Die der Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{COOH}$ entsprechende Oxysäure $\text{HO}-\text{COOH}$ haben wir bereits im unorganischen Teile als Metakohlensäure besprochen.

Oxyessigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ bez. $\text{CH}_2 \cdot (\text{OH})\text{COOH}$, Glykolsäure (Aethanolsäure), wird durch Oxydation des Glykolalkohols, oder durch Einwirkung von Kalilauge auf Monochloressigsäure, oder durch Behandeln von Amidossigsäure (Glykokoll) mit salpetriger Säure erhalten (s. oben, Bildungsweisen). Sie bildet farblose, leicht zerfließliche Kristalle (Schmelzp. 80°) und ist für uns ohne praktische Wichtigkeit.

Oxypropionsäuren, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, Milchsäuren (Propanolsäuren). Von der Propionsäure $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ müssen sich theoretisch 2 verschiedene Oxysäuren ableiten lassen, je nachdem die Ersetzung eines H-Atomes durch die OH-Gruppe in dem CH_3 -Rest oder in den CH_2 -Rest stattfindet. Den beiden möglichen Säuren würden demnach folgende Formeln zukommen:



Den Namen „Aethylidenmilchsäure“ führt die eine deswegen, weil in ihr der Aethylidenrest $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ enthalten ist, die andere heißt „Aethylenmilchsäure“, weil sie sich vom Aethylenrest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ableitet.

1. Aethylidenmilchsäure, $\text{CH}_3(\text{CH} \cdot \text{OH})\text{COOH}$, kommt in drei optisch isomeren Modifikationen als Rechts-, Links- und inaktive Aethylidenmilchsäure vor.

a) Linksmilchsäure. Entsteht bei der Gärung von Kohlehydraten durch einen besonderen Mikroorganismus (*Bacillus Acidi laevolactici*) und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links.

b) Rechtsmilchsäure. Sie entsteht durch einen besonderen Gärungserreger (*Bacillus Acidi paralactici*): Sie wurde zuerst in der Fleischflüssigkeit aufgefunden und aus Fleischextrakt gewonnen. Daher ihr Name Fleischmilchsäure, Paramilchsäure. Sie entspricht in allen Punkten der gewöhnlichen (inaktiven) Gärungsmilchsäure. Doch ist sie optisch rechtsdrehend (daher der frühere Name aktive Milchsäure) und ihr Zinksalz kristallisiert mit 2 Mol. Wasser.

c) Inaktive Milchsäure, Gärungsmilchsäure, gewöhnliche Milchsäure. Diese ist diejenige Form, in welcher die Milchsäure bei der gewöhnlichen „Milchsäuregärung“ auftritt. Man kann sie künstlich darstellen durch Vermischen gleicher Teile Rechts- und Linksmilchsäure. Ebenso kann man die inaktive Milchsäure durch geeignete Mittel in ein Gemisch gleicher Teile von Rechts- und Linksmilchsäure spalten. — Es geht daraus hervor, daß diese gewöhnliche oder inaktive Milchsäure eine Verbindung gleicher Teile Rechts- und Linksmilchsäure ist.

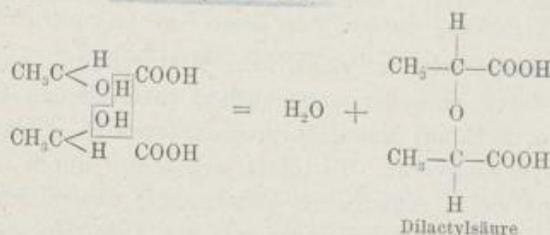
Acidum lacticum, gewöhnliche Milchsäure, inaktive Milchsäure, kann durch eine der angegebenen theoretischen Bildungsweisen erhalten werden, z. B. aus Monochlorpropionsäure $\text{CH}_2\text{—CHCl} \cdot \text{COOH}$ oder aus dem Aldehydcyanhydrat. Sie bildet sich ferner durch die sog. Milchsäuregärung aus vielen organischen Substanzen, namentlich den Zucker- und Stärkearten, besonders bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen (Kasein) und ist daher enthalten in der sauren Milch, in sauren Gurken, im Sauerkraut. Sie ist ferner im Magensaft aufgefunden worden.

Praktisch wird sie aus Zucker durch die Milchsäuregärung dargestellt. Letztere findet unter der Einwirkung besonderer Spaltpilze (Bakterien) (*Bacillus acidi lactici*) statt und geht am besten bei einer Temperatur von $35\text{—}40^\circ \text{C}$. vor sich. Von Wichtigkeit ist die Anwesenheit von Eiweißstoffen (Kasein). Bei Gegenwart von Säuren, auch schon durch die gebildete Milchsäure, wird die Gärung aufgehoben, bezw. geht die gebildete Milchsäure in Buttersäure über; es ist daher notwendig, die in Gärung begriffene Flüssigkeit stets neutral oder schwach alkalisch (durch Zusatz von ZnO oder NaHCO_3) zu halten.

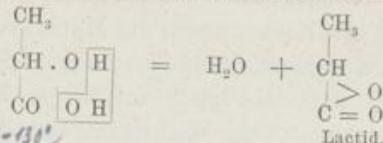
Darstellung. 900 g Rohrzucker und 1 g Weinsäure werden in 5 l kochenden Wassers gelöst und zwei Tage lang sich selbst überlassen. (Durch die Einwirkung der Weinsäure geht der Rohrzucker in Invertzucker über.) Nach dieser Zeit fügt man zu der Lösung 8 g faulen Käse, in 1100 g saurer Milch verteilt, ferner 360 g Zinkoxyd. Die Mischung bleibt 8—10 Tage unter häufigem Umrühren bei $35\text{—}40^\circ \text{C}$. stehen. Dann wird das Ganze aufgekocht, filtriert und das nach dem Erkalten auskristallisierende milchsaure Zink nochmals aus Wasser umkristallisiert. Das reine Zinklaktat löst man in heißem Wasser, fällt durch Schwefelwasserstoff das Zink heraus, filtriert vom ausgeschiedenen Zinksulfid ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so lange noch Wasserdämpfe entweichen. Um die Milchsäure von dem stets gleichzeitig gebildeten Mannit zu trennen, löst man sie in Aether, wobei Mannit zurückbleibt, und verjagt dann den Aether auf dem Wasserbade oder gewinnt ihn durch Destillation wieder. — Nach anderen Vorschriften wird Milchzucker an Stelle von Rohrzucker benützt; ferner wird an Stelle von Zinkoxyd zur Neutralisierung Natriumbikarbonat benützt und das Natriumlaktat durch Umsetzung mit Chlorzink in Zinklaktat verwandelt, oder man neutralisiert mit Kreide und zersetzt das entstandene Calciumlaktat mit Schwefelsäure. Diese verschiedenen Bereitungsverfahren spiegeln sich in der von dem Arzneibuche angegebenen Prüfung wieder.

Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, sirupdicke Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Ihr spez. Gewicht ist

= 1,21–1,22. [Das Acidum lacticum des Arzneibuches enthält nach diesem spez. Gewichte etwa 75 % Milchsäure $C_3H_6O_3$ und 25 % Wasser.] Mit Wasser, Alkohol, Aether ist sie in jedem Verhältnis klar mischbar. Beim schwachen Erwärmen mit Kaliumpermanganat stößt sie Aldehydgeruch aus; beim Erhitzen auf Platinblech entzündet sie sich und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit nichtleuchtender Flamme, etwa wie Alkohol. Die Milchsäure kann nicht unzersetzt destilliert werden. Beim schnellen Erhitzen treten zwei Moleküle unter Abspaltung von H_2O zusammen und geben Dilaktylsäure.



Beim langsamen Erhitzen wird intramolekular H_2O abgespalten, und es bildet sich ein eigentümliches Anhydrid der Milchsäure: das Laktid.



Beim Erhitzen ^{auf 120°–130°} mit Schwefelsäure spaltet sie sich in Aldehyd und Ameisensäure.



Prüfung. Beim vorsichtigen Erwärmen soll die Milchsäure nicht nach Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, namentlich Buttersäure, die sich bei schlecht geleiteter Gärung bilden) riechen. — Beim Schichten auf ein gleiches Volumen reiner Schwefelsäure soll sie die letztere innerhalb 15 Minuten nicht braun färben. Die Färbung könnte von Anwesenheit fremder organischer Substanzen, z. B. Weinsäure, Zucker, Mannit herrühren.

Die Lösung in 10 Tl. Wasser werde weder durch Schwefelwasserstoff (Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Ammonoxalat (Calcium) verändert. Beim Vermischen mit einem Ueberschuß von Kalkwasser soll weder in der Kälte (Weinsäure), noch nach dem Erhitzen (Zitronensäure) eine Trübung entstehen. — Beim Zusammenmischen von 2 cem Aether mit 1 cem Milchsäure soll weder vorübergehend noch dauernd eine Ausscheidung erfolgen (Zucker, Mannit, Glycerin).

Salze der Milchsäure.

Natriumlaktat, $C_3H_5O_3Na$, *Natrium lacticum*. Milchsäure wird mit Natriumkarbonat neutralisiert und die Lösung zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und daraus das Salz mit Aether gefällt. Es bildet zerfließliche Massen und kommt meist als Sirup in den Handel.

Magnesiumlaktat, $(C_3H_5O_3)_2Mg$, *Magnesium lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsäure mit Magnesiumkarbonat erhalten. Es kristallisiert mit 3 Mol. H_2O und bildet weiße kristallinische Krusten.

Zinklaktat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, *Zincum lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsäure mit Zinkoxyd erhalten und ist in Alkohol nahezu unlöslich. Es stellt gut ausgebildete Kristalle dar.

Ferrolaktat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, *Ferrum lacticum*, milchsaures Eisenoxydul.

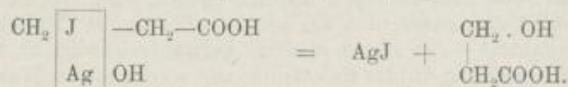
Zur Darstellung verfährt man, wie unter Milchsäure angegeben, läßt aber das Zinkoxyd weg und setzt täglich von einer abgewogenen Menge Natriumbikarbonat so viel hinzu, daß rotes Lackmuspapier deutlich gebläut wird. Ist die Gärung beendet — und man erkennt dies daran, daß bei weiterem Stehen die Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr annimmt —, so säuert man mit Salzsäure schwach an, kocht das Ganze einmal auf, gießt durch ein dichtes Kolatorium und verdampft im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz. Die sirupöse Flüssigkeit vermischt man mit dem 6fachen Volumen Weingeist, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, seiht sie durch ein dichtes Kolatorium und zieht den Rückstand nochmals mit Alkohol aus. Hatte man den übriggebliebenen Rest des Natriumbikarbonats gewogen, so weiß man, wieviel milchsaures Natrium in der alkoholischen Lösung enthalten ist. Man stellt sich nun eine frisch bereitete Eisenchlorürlösung dar, indem man auf je 10 Tl. verbrauchten Natriumbikarbonats 16 Tl. Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und in diese Mischung $3\frac{1}{4}$ Tl. Eisenpulver allmählich unter schwachem Erwärmen einträgt. Nach dem Filtrieren setzt man die Eisenlösung zu der alkoholischen Natriumlaktatlösung, rührt gut durch und läßt das Gemisch in einer weithalsigen Flasche 1—2 Tage stehen. Natriumlaktat und Ferrochlorid setzen sich zu Natriumchlorid und Ferrolaktat um. Letzteres scheidet sich in Gestalt eines kristallinen Pulvers an dem unteren Teile des Gefäßes ab. Man gießt die Flüssigkeit ab, löst die Krusten mit einem Glasstabe los, bringt sie auf ein Tuch, wäscht sie mit Alkohol nach, preßt dann unter der Presse gelinde ab und läßt die zerkleinerten Prefäkuhen bei mäßiger Wärme trocknen.

Das Ferrolaktat bildet entweder grünlichweiße Krusten oder ein grünlichweißes, aus nadelförmigen Kristallen bestehendes Pulver von eigentümlichem Geruche. Es löst sich in 40 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer grünlichgelben, schwach sauer reagierenden Flüssigkeit, in welcher Ferricyankalium sofort einen starken blauen Niederschlag (Ferrosalz), Ferrocyanalium nur eine schwache Bläuung verursacht (Spuren von Ferrisalz). — Es löst sich ferner in 12 Tl. siedendem Wasser, in Weingeist ist es so gut wie unlöslich. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt es unter Verbreitung eines karamelartigen Geruches und verbrennt dann schließlich unter Hinterlassung von rotem Eisenoxyd.

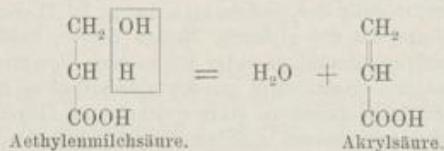
Prüfung. Die wäßrige Lösung (1 = 50) soll sowohl auf Zusatz von Bleiacetat (Schwefelsäure, Zitronensäure, Weinsäure) als auch nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur schwach getrübt werden. (Ferrisalz gibt zur Abscheidung von Schwefel Veranlassung.) Ebenso soll sich die mit Salpetersäure angesäuerte wäßrige Lösung gegen Baryumchlorid- oder Silbernitratlösung indifferent verhalten (Schwefelsäure, Salzsäure). — Werden 30 ccm der wäßrigen Lösung mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so soll das Filtrat *Fehlingsche* Lösung auch in der Hitze nicht reduzieren. Eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul würde auf Verunreinigung durch Zucker, Stärke, Dextrin schließen lassen. Das Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure hat den Zweck, nicht reduzierende Kohlehydrate in reduzierenden Invertzucker zu verwandeln. — Wird das Ferrolaktat mit konz. Schwefelsäure zusammengerieben, so sollen keine Gase sich

entwickeln, auch soll die Mischung sich nicht braun färben (Zucker, Weinsäure). — Wird 1 g Eisenlaktat unter Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt, so muß es ungefähr 0,27 g (27 %) Eisenoxyd hinterlassen, welchem durch kochendes Wasser nichts Wägbares entzogen wird. Der Formel $(C_2H_3O_2)_2Fe + 3H_2O$ entsprechen 27,77 % Fe_2O_3 . Dem Rückstand könnten durch Ausziehen mit Wasser Alkalien, von sorgloser Bereitung herrührend, entzogen werden.

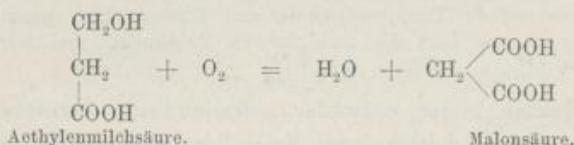
2. Aethylenmilchsäure, $CH_2.OH-CH_2COOH$, wird durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β -Jodpropionsäure erhalten.



Sie bildet gleichfalls einen sauren, nicht kristallisierbaren Sirup, unterscheidet sich aber von der gewöhnlichen Milchsäure durch folgende Reaktionen: Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Akrylsäure.



Bei der Oxydation liefert sie Malonsäure:



Das Zinksalz kristallisiert nicht, sondern trocknet nur zu einer gummiartigen Masse ein.

Die höheren Oxysäuren dieser Reihe haben praktisches Interesse für uns nicht, sie können daher unberücksichtigt bleiben.

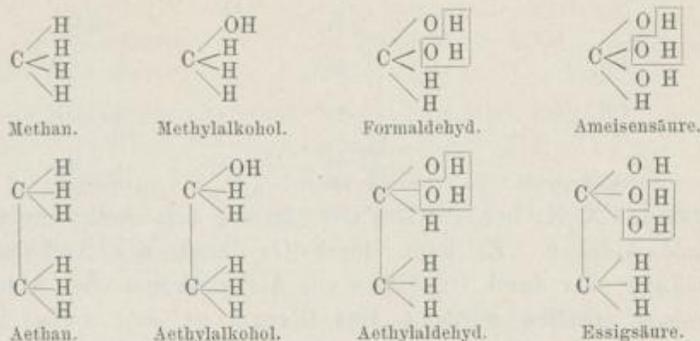
H. 161
B. 35.

Mehrwertige Alkohole.

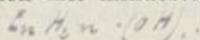
Ersetzen wir in den gesättigten Kohlenwasserstoffen ein H-Atom durch die OH-Gruppe, so kommen wir zu den einwertigen Alkoholen; wir werden daher erwarten können, zu den mehrwertigen Alkoholen dadurch zu gelangen, daß wir mehrere H-Atome eines Kohlenwasserstoffes durch OH-Gruppen ersetzen. Dies ist in der Tat auch der Fall, indes mit einer gewissen Einschränkung. Die Ersetzung mehrerer H-Atome durch OH-Gruppen muß nämlich an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden.

Betrachten wir einmal den umgekehrten Fall, d. h. versuchen wir mehrere Hydroxylgruppen an dem nämlichen C-Atom eintreten zu lassen. In diesem Falle tritt, da an dem gleichen C-Atom stets nur eine

Hydroxylgruppe stehen kann, Wasserabspaltung ein, und wir gelangen zu einer Reihe bekannter Verbindungen.



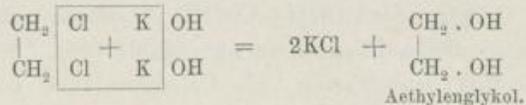
Anders liegen die Verhältnisse, falls die OH-Gruppen an verschiedene C-Atome verteilt werden. Dann aber ist es auch einleuchtend, daß der einfachste zweiwertige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens zwei C-Atomen, der einfachste dreiwertige Alkohol sich von einem solchen mit mindestens drei C-Atomen ableiten muß.



Zweiwertige Alkohole (Glykole).

Von diesen besitzt nur ein einziger, und zwar das Aethylenglykol, praktische Wichtigkeit.

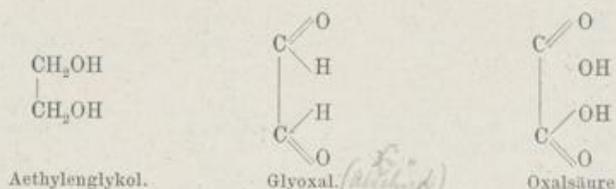
Aethylenglykol (Aethandiol), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ oder $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$, wird durch Einwirkung von Kalilauge auf Aethylenchlorid erhalten.



Es bildet eine farblose, dicke, bei $197,5^\circ \text{C}$. siedende Flüssigkeit von süßem Geschmack. Mit Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältnisse klar mischbar, in Aether dagegen ist es nahezu unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten folgen die zweiwertigen Alkohole vollkommen den Regeln, die wir bei den einwertigen Alkoholen kennen gelernt haben. Die primär alkoholischen Gruppen ($-\text{CH}_2\text{OH}$) gehen bei gemäßigter

Oxydation in Aldehydgruppen, $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$, bei energischer Oxydation in Carboxylgruppen $-\text{COOH}$ über. Die sekundär alkoholischen Gruppen $=\text{CH}\text{OH}$ werden durch die Oxydation in Ketongruppen ($=\text{C}=\text{O}$) umgewandelt, die tertiär alkoholischen bleiben unverändert.

Oxydationsprodukte der zweiwertigen Alkohole.

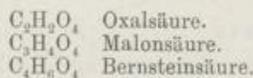


Glyoxal, $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2$ bez. $\text{CHO}-\text{CHO}$, ist der dem Aethylenglykol entsprechende Aldehyd. Er kann durch Oxydation des Aethylenglykols, zweckmäßiger aber durch Oxydation von Aethylalkohol oder Aldehyd mit Salpetersäure erhalten werden. Das Glyoxal ist eine weiße, amorphe, zerfließliche Masse, die alle Eigenschaften eines Aldehydes besitzt: sie addiert mit Leichtigkeit Cyanwasserstoffsäure (s. Weinsäure) und gibt mit sauren schwefligsauren Alkalien kristallisierte Verbindungen. Durch Oxydationsmittel geht sie über in Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

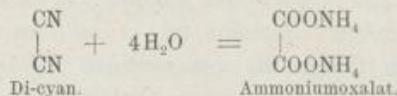
B. 52. 60.
A. 171.

Zweibasische Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4 = \text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$.

Die Basizität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der in ihnen vorhandenen Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$). Die zweibasischen Säuren, als deren Typus die Oxalsäure betrachtet werden kann, enthalten demnach zwei Carboxylgruppen.



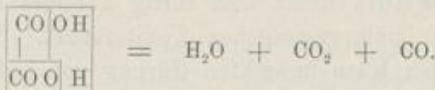
Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ oder $\text{COOH}-\text{COOH}$, *Acidum oxalicum*, Klee-säure, kommt in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. So als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten, als Calciumsalz in den Wurzeln der *Rheum*arten (*Radix Rhei*). Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln des Di-cyans mit Wasser.



Ferner bildet sie sich bei der Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen, z. B. der Fette und Kohlehydrate mit Salpetersäure. So wurde sie früher durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure gewonnen und erhielt aus diesem Grunde den theoretisch falschen, aber unter Laien jetzt noch gebräuchlichen Namen Zuckersäure.

Gegenwärtig stellt man sie dar durch Schmelzen von Holzsägespänen (Cellulose) mit einem Gemenge von Aetzkali und Aetznatron. Die Kaliumoxalat enthaltende Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung unter Zusatz von Aetzkalk gekocht. Man erhält schwerlösliches Calciumoxalat. Dasselbe wird durch Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft.

Die Oxalsäure kristallisiert mit 2 Mol. Wasser ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) in farblosen Prismen, welche an trockner Luft, noch schneller beim Erwärmen auf $100^\circ C.$ unter Wasserabgabe in wasserfreie Oxalsäure $C_2O_4H_2$ übergehen. Sie ist in etwa 9 Thl. Wasser und auch in Alkohol löslich. Chemisch charakterisiert sie sich durch ihre reduzierenden Eigenschaften. Dieselben lassen sich darauf zurückführen, daß die Oxalsäure, besonders beim Erhitzen und unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, z. B. konz. Schwefelsäure, die Neigung hat, in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zu zerfallen. Letzteres wirkt reduzierend, indem es Sauerstoff aufnimmt und in Kohlensäure CO_2 übergeht.



Die reduzierenden Eigenschaften der Oxalsäure zeigen sich z. B. darin, daß sie Kaliumpermanganat entfärbt, die Superoxyde der Metalle in einfache Oxyde überführt (s. Mennige, S. 199).

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure zwei Reihen von Salzen (Oxalate), saure und neutrale. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und des Ammoniums sind die Oxalate fast sämtlich nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumoxalat, $C_2O_4K_2 + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und entsteht durch Neutralisieren von Oxalsäure mit Kaliumkarbonat.

Das saure Kaliumoxalat, C_2O_4HK , ist in Wasser schwerer löslich. Mit überschüssiger Oxalsäure gibt es ein sog. übersaures Salz, $C_2O_4HK \cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$, welches unter dem Namen Kleesalz (*Oxalium*) im Handel vorkommt.

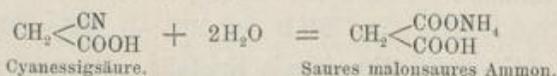
Das neutrale Ammoniumoxalat, $C_2O_4(NH_4)_2$, entsteht durch Neutralisieren von Oxalsäure mit Ammoniak. Es bildet leichtlösliche rhombische Prismen und findet namentlich als Reagens auf Calciumverbindungen Verwendung.

Das neutrale Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$, kommt in Pflanzenzellen sehr häufig in schönen Kristallen vor. Es bildet sich beim Versetzen von neutralen Calciumsalzlösungen mit Ammonoxalat und ist in Wasser und in Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich. In der Analyse wird diese Reaktion zur Erkennung der Calciumverbindungen oder auch der Oxalsäure benützt.

Mercurioxalat, C_2O_4Hg , entsteht durch Auflösen von gelbem Merkurioxyd (Hydrargyrum oxydatum via humida paratum) in siedender Oxalsäurelösung. Es bildet weiße, in kaltem Wasser nahezu unlösliche Kristalle, die durch Schlag oder Stoß heftig explodieren. Das rote Merkurioxyd reagiert nicht so leicht mit Oxalsäurelösung (s. Quecksilberoxyd, S. 220).

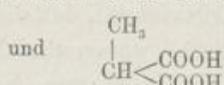
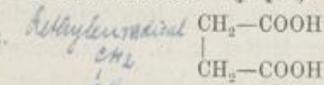
Ferrioxalat, $(C_2O_4)_3Fe_2$, entsteht durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Oxalsäure. Es ist ein sehr leichtlösliches Salz. Auf seiner Bildung beruht die Anwendung der Oxalsäure und des Kleesalzes zum Entfernen von Eisenflecken aus Stoffen etc.

Malonsäure, $C_3O_4H_4 = CH_2 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$, das höhere Homologe der Oxalsäure, wird durch Oxydation der Apfelsäure oder durch Kochen von Monocyanessigsäure mit Wasser erhalten:



Die Malonsäure kristallisiert in bei 132° C. schmelzenden Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie gibt mit Basen saure und neutrale Salze, mit Alkoholen Aether. (Man verwechsle diese Säure nicht mit der Apfelsäure.)

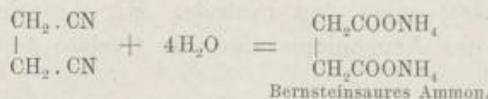
B. 53.
H. 177. Essig. Aethylenradikal
Bernsteinsäuren, C₄O₄H₆. Man kennt zwei isomere Bernsteinsäuren.



Aethylenbernsteinsäure.

Aethyildenbernsteinsäure.

1. Aethylenbernsteinsäure oder gewöhnliche Bernsteinsäure, *Acidum succinicum*, findet sich fertig gebildet im Bernstein, dem fossilen Harze einer untergegangenen Koniferenart. Sie entsteht ferner bei der durch faulen Käse bewirkten Gärung von apfelsaurem Kalk; in geringen Mengen entsteht sie außerdem stets bei der alkoholischen Gärung und ist deshalb ein normaler Bestandteil aller Weine, mit deren Buketts sie in Zusammenhang gebracht wird. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Kochen von Aethylencyanid mit Wasser (daher der Name Aethylenbernsteinsäure).



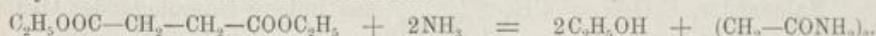
Praktisch wird sie dargestellt durch trockene Destillation von Bernstein. Man erhält sie hierbei in den Destillationsprodukten mit einem flüchtigen Oele gemischt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird dieses zerstört, nicht aber die Bernsteinsäure, welche nach dieser Operation durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Reine Bernsteinsäure bildet weiße, farb- und geruchlose Kristalle (riechende Präparate sind noch mit ätherischem Oel verunreinigt), die bei 184° C. schmelzen. Sie löst sich in 25 Tl. kaltem oder 2,5 Tl. siedendem Wasser. Die wäßrige Lösung schmeckt kratzend und säuerlich.

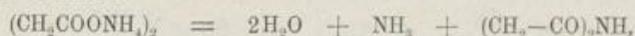
Bedeutende Mengen Bernsteinsäure werden gegenwärtig auch bei der trockenen Destillation gewisser Braunkohlenarten, in welchen sie fertig gebildet vorhanden ist, gewonnen.

Von den Salzen (Succinaten) ist besonders das Ferrisuccinat wichtig, aus dessen Lösung beim Erhitzen ein unlösliches basisches Salz ausfällt. Es verhält sich dieses Salz wie Ferriacetat.

Succinamid (CH₂CONH₂)₂ wird durch Behandeln des Bernsteinsäureäthylesters mit Ammoniak erhalten.

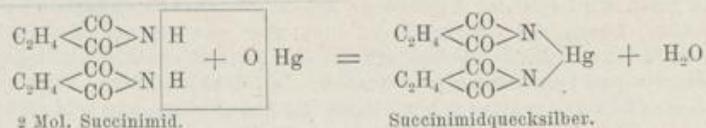


Succinimid (CH₂CO)₂NH entsteht durch rasche Destillation von bernsteinsaurem Ammon:



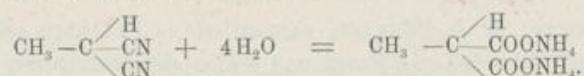
farblose, bei 287–288° schmelzende Kristalle. Die wäßrige Lösung löst

frisch gefälltes Quecksilberoxyd auf. Aus der Lösung kristallisiert



Succinimidquecksilber in farblosen Kristallen aus (vergl. S. 360).

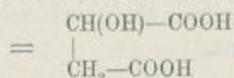
2. Die Aethylidenbernsteinsäure wird aus dem Aethylidencyanid durch Kochen mit Wasser erhalten.



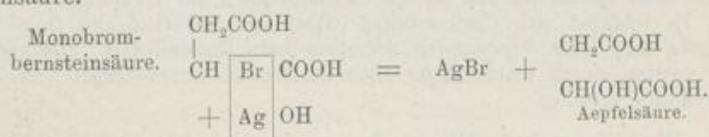
Sie hat bisher praktische Wichtigkeit nicht erlangt.

Von besonderer Wichtigkeit sind einige Derivate der Bernsteinsäure und zwar: Monoxybernsteinsäure oder Aepfelsäure, Bioxybernsteinsäure oder Weinsäure und Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure.

Monoxybernsteinsäure, $\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_6$ (Butanoldisäure), Aepfelsäure, *Acidum malicum* (nicht zu verwechseln mit Malonsäure!)



ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet und kommt teils frei, teils an Basen, namentlich Kalk, gebunden im Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*), in den Aepfeln, Kirschen, Berberitzen, in den Tabaksblättern und anderwärts mehr vor. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln der Asparaginsäure mit salpetriger Säure oder durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure.

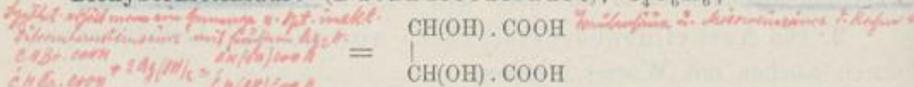


Praktisch wird sie dargestellt aus dem Saft der Vogelbeeren, indem man das Bleisalz bildet und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie stellt undeutlich ausgebildete, leicht zerfließliche, büschelförmige Kristalle dar. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r°), die künstlich dargestellte ist inaktiv (0°). Von den Salzen der Aepfelsäure hat praktisches Interesse das äpfelsaure Eisen, welches einen Bestandteil des *Extractum Ferri pomatum* ausmacht.

Extractum Ferri pomatum. Zur Darstellung werden 50 Tl. saurer, reifer Aepfel durch Stoßen oder Quetschen in einen Brei verwandelt und dieser ausgepreßt. Mit dem so erhaltenen Saft wird sofort 1 Tl. Eisenpulver auf dem Dampfbade erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar ist. Hierauf ersetzt man das verdampfte Wasser durch destilliertes, läßt einige Tage zum Absetzen stehen und

dampft die filtrierte Flüssigkeit zur Konsistenz eines dicken Extraktes ein. — Das metallische Eisen wird von der Aepfelsäure des Aepfelsaftes ursprünglich zu Ferrimalat gelöst. Durch den Sauerstoff der Luft aber wandelt sich dieses allmählich in Ferrimalat um. Außer diesem enthält das Extrakt noch wechselnde Mengen von milchsaurem und bernsteinsaurem Eisensalz. Die dunkle Färbung rührt von einem Gehalte an gerbsaurem Eisen her. Ueber die Eisenbestimmung s. Maßanalyse.

5. 66.
11. 203.
Bioxybernsteinsäure (Butandioldisäure), $C_4O_6H_6$, Weinsäure.



Weinsteinsäure, ist in Pflanzen, namentlich in Früchten sehr verbreitet und kommt teils frei, teils in Form von Kali- oder Kalksalzen vor, z. B. in den Weinbeeren, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, im Kraute von *Taraxacum officinale*. Sie ist in vier verschiedenen Modifikationen, sog. physikalischen Isomeren, bekannt.

- | | | | |
|--------------------|----|-----------------------|----|
| 1. Rechtsweinsäure | r° | 3. Linksweinsäure | l° |
| 2. Traubensäure | o° | 4. Inaktive Weinsäure | 0° |

1. Rechtsweinsäure, *Acidum tartaricum*, ist die natürlich vorkommende und wichtigste. Sie wird schlechthin Weinsäure oder Weinsteinensäure genannt.

Darstellung. Der frische Traubensaft (Most) enthält die sauren weinsäuren Salze des Kalium und des Calcium im gelösten Zustande. Wird jedoch infolge der Gärung des Mostes die Flüssigkeit alkoholhaltig, so scheiden sich diese Salze in den Lagerfässern ab und inkrustieren diese. Von Zeit zu Zeit werden die entstandenen Krusten aus den Lagerfässern herausgeschlagen; sie kommen als roher Weinstein in den Handel. Zur Gewinnung der Weinsäure wird der Weinstein mit Wasser und Kreide gekocht, wodurch sich schwerlösliches neutrales Calciumtartrat und leichtlösliches neutrales Kaliumtartrat bilden. Letzteres wird durch Zusatz von Calciumchlorid gleichfalls in das schwerlösliche Calciumtartrat verwandelt. Das gesammelte Calciumtartrat wird mit Wasser gewaschen und hierauf in Bleipfannen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es scheidet sich Calciumsulfat (Gips) aus, während die freie Säure in Lösung geht und beim Verdampfen derselben herauskristallisiert. Die gewonnenen Kristalle werden durch mehrmaliges Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle farblos und rein erhalten.

Die Weinsäure kristallisiert in großen, farblosen, durchsichtigen, geruchlosen, rein sauer schmeckenden Prismen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen einen karamelartigen Geruch verbreiten. Sie ist in 0,8 Tl. Wasser und in 2,5 Tl. Spiritus, auch in 50 Tl. Aether löslich.

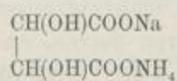
Die wäßrige Lösung (1=3) gibt auf Zusatz von Kaliumacetat einen weißen kristallinen Niederschlag von Kaliumbitartrat (*Tartarus depuratus*). Mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, gibt sie einen ursprünglich flockigen, später kristallinisch werdenden Niederschlag von neutralem Calciumtartrat, welcher sowohl durch Ammoniumchlorid als auch durch Natronlauge gelöst wird. Beim Kochen der durch Natronlauge bewirkten Lösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. (Die Natronlauge muß kohlenstofffrei sein, sonst gibt sie zur Bildung von unlöslichem Calciumkarbonat Veranlassung.)

Die Rechtsweinsäure lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r^0).

Prüfung. Die 10%ige wäßrige Lösung soll weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium) getrübt werden. — Die mit Ammoniakflüssigkeit neutralisierte, aber noch schwach sauer reagierende 10%ige Lösung der Weinsäure soll durch Gipslösung nicht getrübt (Traubensäure s. d.) werden. Löst man 5 g Weinsäure in 10 ccm Wasser, stumpft die Lösung mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion ab und fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so soll sie nicht verändert werden (dunkle Färbung = Blei oder Kupfer). — 0,5 g Weinsäure sollen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (unorganische Vereinigungen).

Die Hauptanwendung findet die Weinsäure in der Therapie, und zwar zu Brausepulvern, außerdem dient sie in der Färberei als Aetzbeize für Türkischrot.

2. Traubensäure. Erhitzt man gewöhnliche r^0 Weinsäure mit $\frac{1}{2}$ Tl. Wasser auf $170-180^\circ \text{C.}$, so geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und inaktiver Weinsäure über, aus welchem man durch Kristallisation die weniger leicht lösliche Traubensäure isolieren kann. Diese wirkt auf polarisiertes Licht nicht ein, sie ist optisch inaktiv und charakterisiert sich chemisch dadurch, daß ihre Salze schwerer löslich sind, als die der übrigen Weinsäuren. So bringt z. B. Traubensäure in Gipswasser einen starken Niederschlag von traubensaurem Calcium hervor. (Gewöhnliche Weinsäure tut das nicht.) Stellt man sich das Natriumammoniumdoppelsalz

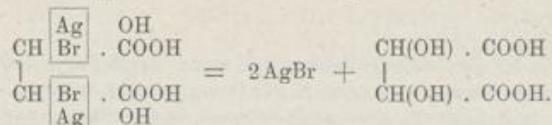


der Traubensäure dar, so erhält man große rhombische Kristalle, die eine bestimmte hemiedrische Fläche zum Teil rechts, zum Teil links tragen, sich also wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sondert man durch mechanisches Auslesen diese Kristalle, so geben beim Zersetzen mit Schwefelsäure diejenigen, welche die hemiedrische Fläche nach rechts tragen, Rechtsweinsäure, die anderen Linksweinsäure. Demnach ist also die Traubensäure eine Verbindung von Links- und Rechtsweinsäure. Man hat übrigens durch Zusammenkristallisieren von r^0 und l^0 Weinsäure in der Tat inaktive Traubensäure erhalten.

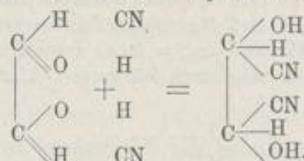
3. Linksweinsäure wird durch Zersetzen der nach links gewendeten Kristalle des Natriumammoniumdoppelsalzes der Traubensäure mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist der gewöhnlichen Weinsäure sehr ähnlich; ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit wie die der gewöhnlichen Weinsäure. Sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab (l^0).

4. Inaktive oder Mesoweinsäure. Alle synthetisch dargestellte Weinsäure ist inaktiv. Man kann sie erhalten:

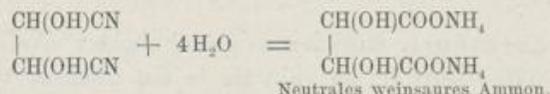
1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Bibrombernsteinsäure



2. Man läßt Cyanwasserstoffsäure auf Glyoxal einwirken.



Es bildet sich das zugehörige Cyanid, aus dem durch Kochen mit Wasser Weinsäure entsteht.

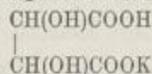


Die inaktive Weinsäure charakterisiert sich durch die größere Löslichkeit ihrer Salze, namentlich des sauren Kalium- und Calciumsalzes. Sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nicht ab, kann aber nicht wie die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt werden.

Salze der gewöhnlichen r⁰ Weinsäure.

Die Weinsäure enthält 2 Carboxylgruppen, ist also eine zweibasische Säure. Sie gibt zwei Reihen von Salzen, saure (primäre) und neutrale (sekundäre), außerdem noch schön kristallisierte Doppelsalze durch Vertretung der beiden Wasserstoffatome durch verschiedene Metallatome. — Die Salze heißen „Tartrate“.

Kaliumbitartrat, *Tartarus depuratus*, saures Kaliumtartrat,



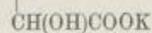
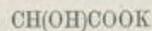
kommt in den Weintrauben vor und scheidet sich bei der Gärung des Mostes mit dem sauren Calciumtartrat zusammen als roher Weinstein in den Lagerfässern ab. Aus diesem gewinnt man durch einen Reinigungsprozeß den officinellen Weinstein, *Tartarus depuratus* oder *Cremor Tartari*. Zu diesem Zwecke löst man den rohen Weinstein in heißem Wasser, entfernt durch Kochen mit Tonerde, Eiweiß oder Tierkohle den Weinfarbstoff und läßt die Lösung kristallisieren, während man sie mittels eines Rührwerkes in Bewegung erhält. Man erhält so keine großen Kristalle, sondern ein leichter zu reinigendes Kristallmehl. Um aus diesem die letzten Spuren von Calciumtartrat zu entfernen, wäscht man es mit dünner Salzsäure, schließlich mit Wasser aus und schleudert den Rückstand in Zentrifugen aus.

Der gereinigte Weinstein bildet ein weißes, kristallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver. (Die Kristalle sind sehr hart.) Er löst sich in 192 Tl. kaltem oder 20 Tl. siedendem Wasser auf, in Weingeist ist er unlöslich. In Kaliumkarbonatlösung oder Kalilauge ist er, im ersteren Falle unter Aufbrausen, löslich; es bilden sich dabei die leichtlöslichen neutralen Tartrate. Beim Erhitzen verkohlt er unter Verbreitung von Karamelgeruch und hinterläßt einen grauschwarzen Rückstand (von Kaliumkarbonat und Kohle). Derselbe gibt beim Ausziehen mit Wasser ein alkali-

sches Filtrat. Versetzt man dieses mit einem Ueberschuß von Weinsäure, so entsteht unter Entweichen von Kohlensäure wiederum Kaliumbitartrat, welches sich durch seine Löslichkeit in Kalilauge charakterisiert.

Prüfung. Werden 5 g Weinstein mit 100 ccm Wasser geschüttelt, so soll das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitrat nicht verändert werden (Schwefelsäure) und auf Zusatz von Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. (Geringe Mengen Chlor sind zugelassen.) Die Lösung von 1 g Weinstein in Ammoniakflüssigkeit soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. (Grüne Färbung würde Eisen anzeigen.) — Wird 1 g des Weinstein mit 5 ccm verdünnter Essigsäure übergossen und unter bisweiligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde beiseite gestellt, hierauf mit 25 ccm Wasser vermischt, so soll das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute keine Trübung zeigen, andernfalls überschreite der Kalkgehalt die erlaubten Grenzen. — Beim Erwärmen soll der Weinstein keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten, er sei also frei von Ammoniaksalzen.

Kaliumtartrat, neutrales, *Kalium tartaricum*.



wird durch Neutralisieren von Weinsäure oder Weinstein mit reinem Kaliumkarbonat erhalten. Es kristallisiert in großen, luftbeständigen, farblosen, beim Schütteln hell klingenden Kristallen, die sich in 0,7 Tl. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in Weingeist aber nur wenig lösen. Beim Erhitzen verkohlen sie unter Verbreitung von Karamelgeruch; der Rückstand besitzt alkalische Reaktion und erteilt der farblosen Flamme die charakteristische violette Kaliumfärbung. — In der konzentrierten wäßrigen Lösung des Kaliumtartrates entsteht auf Zusatz verdünnter Essigsäure ein weißer kristallinischer Niederschlag (von Kaliumbitartrat), der im Ueberschuß von Essigsäure nicht löslich ist, dagegen von Salzsäure und auch von Natronlauge gelöst wird.

Prüfung. Wie unter Kaliumbitartrat angegeben.

Natriumbitartrat, saures Natriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in rhombischen Säulen und ist in Wasser schwer löslich.

Natriumtartrat, neutrales, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, kristallisiert in Nadeln oder Säulen und ist in etwa 3 Tl. Wasser mittlerer Temperatur löslich.

Calciumtartrat, neutrales, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist im Traubensaft enthalten und in Wasser sehr schwer löslich. In Ammoniak, Ammoniaksalzen oder Natronlauge ist es löslich. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung scheidet es sich gallertförmig aus, löst sich aber während des Erkaltens wieder (s. S. 372).

Von Doppelsalzen der Weinsäure sind die nachstehenden von praktischer Wichtigkeit.

Kaliumnatriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} + 4\text{H}_2\text{O}$, *Tartarus natronatus*, Seignettesalz. Man übergießt 10 Tl. gepulverten Weinstein mit 50 Tl. Wasser und fügt 7,6 bis 8 Tl. kristallisierter Soda hinzu. Unter Entweichen von Kohlensäure findet allmählich die Bildung des Seignettesalzes statt. Sobald alles gelöst ist, erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, läßt absetzen und filtriert die erkaltete Flüssigkeit. Ein geringer weißer Niederschlag rührt von Calciumkarbonat her, da kein Weinstein des Handels absolut kalkfrei ist. Das Filtrat engt man etwas ein und bringt es zur Kristallisation. Aus den Mutterlaugen können durch Eindampfen noch ziemlich reine Kristalle erhalten werden.

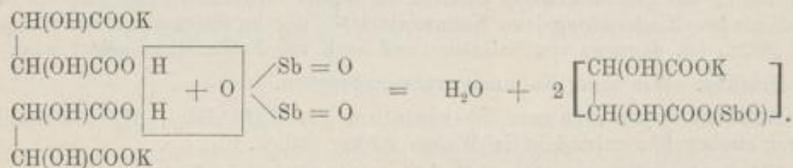
Das Seignettesalz kristallisiert in großen, farblosen, durchsichtigen Kristallen, die von 1,4 Tl. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. In dieser Lösung bringt verdünnte Essigsäure einen weißen kristallinischen Niederschlag (von Kaliumbitartrat) hervor, der in Salzsäure und auch in Natronlauge leicht löslich ist. Im Wasserbade erhitzt, schmelzen die Kristalle zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei verstärkter Hitze (über freier Flamme) Wasser verliert und unter Verbreitung von Karamelgeruch zu einer kohligen Masse wird. Wird diese mit Wasser ausgezogen,

so resultiert eine alkalische Flüssigkeit (enthält Kalium- und Natriumkarbonat), die nach dem Filtrieren und Eindampfen einen weißen Rückstand hinterläßt, welcher der farblosen Flamme die charakteristische gelbe Natriumfärbung erteilt (die violette Kaliumflamme wird verdeckt).

Prüfung. Löst man 1 g Kaliumnatriumtartrat in 10 ccm Wasser, fügt 5 ccm verdünnte Essigsäure hinzu, schüttelt und filtriert von dem ausgeschiedenen Kristallmehl ab, so soll das mit gleichen Teilen Wasser versetzte Filtrat durch 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute nicht verändert werden (Calciumverbindungen, von denen Spuren zugelassen sind). — Die 5%ige wäßrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Eisen wird durch grünschwärze Färbung erkannt), noch durch Ammoniumoxalat (Kalk) verändert werden. — Wird durch Zusatz von Salpetersäure die Weinsäure als unlöslicher Weinstein abgeschieden, so darf das Filtrat durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitrat nur sehr schwach getrübt werden (Chlor). Beim Erwärmen mit Natronlauge soll das Seignettesalz keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten.

Antimonylkaliumtartrat, weinsaures Antimonylkalium, $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*.

Zur Darstellung trägt man in 60 Tl. heißen destillierten Wassers eine innige Mischung von 5 Tl. Antimontrioxyd Sb_2O_3 (welches durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumkarbonat in der Hitze erhalten wurde, s. Antimon) und 6 Tl. kalkfreiem Weinstein ein. Ist vollständige Lösung erfolgt, so erhitzt man noch kurze Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers, filtriert noch heiß, dampft das Filtrat bis zum Salzhäutchen ein und läßt es dann langsam erkalten. Der Vorgang ist folgender: 2 Mol. Kaliumbitartrat vereinigen sich mit 1 Mol. Antimontrioxyd unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zu 2 Mol. Brechweinstein.



Da der von der metaantimonigen Säure $Sb \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ sich ableitende Rest $-Sb=O$ der Antimonylrest heißt, so erhält der Brechweinstein den Namen „weinsaures Antimonylkalium“ (s. S. 125).

Der Brechweinstein kristallisiert in glänzenden, farblosen, durchsichtigen, allmählich etwas verwitternden Kristallen mit $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser. Er löst sich in 17 Tl. kaltem oder 3 Tl. heißem Wasser, in Weingeist ist er unlöslich. Beim Erhitzen verkohlt er wegen seines Gehaltes an Weinsäure. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer, ihr Geschmack ist anfangs süßlich, später widerlich metallisch. Auf Zusatz von Kalkwasser gibt sie einen weißen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Calciumtartrat. In der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoff ein roter Niederschlag von Antimontrisulfid Sb_2S_3 .

Der Brechweinstein findet seiner Erbrechen erregenden Eigenschaften wegen in der Therapie Verwendung. In der Technik dient er namentlich als Beizmittel in Färbereien.

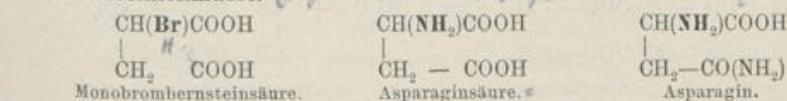
Prüfung. Wird 1 g gepulverter Brechweinstein mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Verlaufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Der Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus*, der durch Eindampfen einer Lösung von Weinstein und Borax erhalten wird, ist keine chemische Verbindung, sondern eine galenische Mischung.

Reaktionen der Weinsäure und ihrer Salze.

Die Weinsäure und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen unter Verbreitung eines karamelartigen Geruches. Aus den Alkalisalzen und denen der alkalischen Erden hinterbleiben dabei kohlen-saure Salze. — Die Weinsäure hat die Eigenschaft, auf gewisse Metalloxyde lösend zu wirken; so löst sie z. B. basische Antimonverbindungen mit Leichtigkeit, nicht aber die entsprechenden Wismutsalze. — Sie verhindert, ebenso auch ihre Salze, die Fällung von Kupfer durch Kalihydrat oder Natronhydrat (Fehlingsche Lösung), die Fällung von Eisen durch ätzende Alkalien und durch Schwefelammonium.

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$, Amidobernsteinsäure, entsteht durch Kochen des Asparagins mit Säuren oder Alkalien oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Monobrombernsteinsäure. *Hydrargyrum Asparaginicum ist ein Amidogenoffe H. 164.*



Schwer lösliche, farblose Kristalle. *Amidobrombernsteinsäure.*

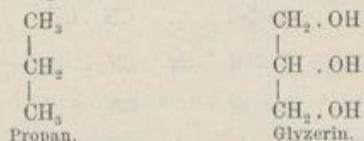
Asparagin, das Amid der Asparaginsäure, ist im Spargel, in den süßen Mandeln, Runkelrüben, in der Eibisch- und Süßholzwurzel und anderweitig mehr enthalten. Es löst Quecksilberoxyd auf. *Hydrargyrum asparaginicum* (s. S. 371).

Dreiwertige Verbindungen.

Dreiwertige Alkohole.

Die dreiwertigen Alkohole leiten sich analog den zweiwertigen (s. S. 367) von Kohlenwasserstoffen dadurch ab, daß drei an verschiedenen C-Atomen stehende Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen — OH ersetzt werden. Es wird daher der einfachste, überhaupt mögliche dreiwertige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens drei C-Atomen herleiten.

In der Tat ist auch der vom Propan C_3H_8 sich ableitende dreiwertige Alkohol $C_3H_5(\text{OH})_3$ bekannt. Es ist der unter dem Namen Glycerin allgemein bekannte Körper. Seine Ableitung vom Propan ist in nachstehender einfacher Weise möglich:



Glycerin, $C_3H_5(\text{OH})_3$ (Propantriol), Trioxypropan, *Glycerinum*, Oelsüß, bildet an Fettsäuren gebunden (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure u. s. w.) als Fettsäureglyzerinester den Hauptbestandteil der vegetabilischen und animalischen Fette. Bisher sind in den Fetten und Oelen im allgemeinen neutrale Fettsäureglyzerinäther beobachtet worden, nur in

H. 34.

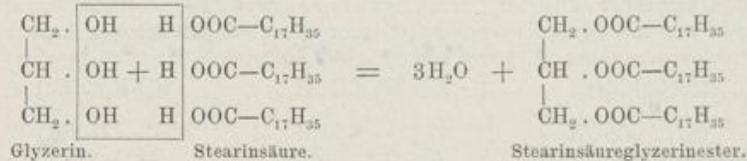
H. 164.

wenigen Fällen sind neben diesen auch freie Fettsäuren in den Fetten und Oelen vorhanden. — Das Glycerin bildet sich ferner in kleinen Mengen auf noch unaufgeklärte Weise bei der alkoholischen Gärung; es ist daher ein normaler Bestandteil unserer gegorenen Getränke. (Naturwein enthält 0,5 bis 0,8% Glycerin.)

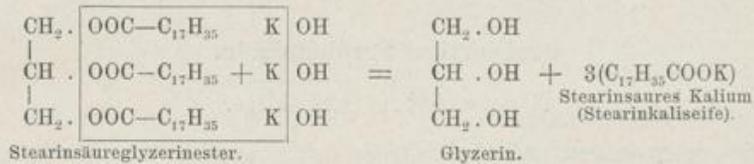
Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Glycerins bilden die natürlich vorkommenden Fette und Oele. Dieselben sind, wie schon erwähnt, neutrale Ester des Glycerins mit verschiedenen Fettsäuren. Für ihre Zusammensetzung soll hier der Stearinsäureglyzerinester als Beispiel dienen.



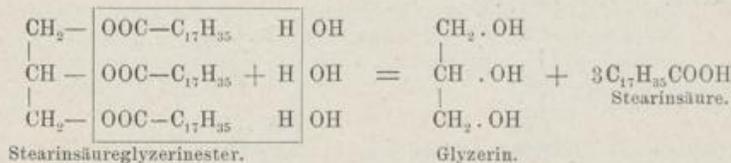
Die Bildung des letzteren ließe sich graphisch wie nachstehend veranschaulichen



Durch Kochen mit ätzenden Basen, z. B. NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Pb(OH)₂ werden die Fettsäureglyzerinester (also die Fette und Oele) gespalten oder „verseift“; es bilden sich hierbei der zugehörige Alkohol (das Glycerin) und die betreffenden Salze der Fettsäuren (K, Na, Ca-Salze = Seifen, Pb-Salz = Pfäster).



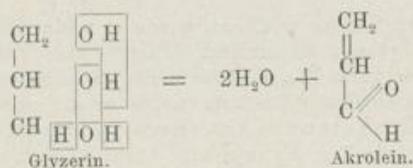
In der Tat wurde das Glycerin früher ausschließlich in der Weise gewonnen, daß man die Fette und Oele mit starken Basen verseifte. Die von den erhaltenen Seifen getrennte Unterlauge wurde eingeengt und aus ihr das Glycerin durch Destillation abgeschieden. Diese Methode kommt indessen jetzt nur noch in denjenigen Fällen in Betracht, in denen das Glycerin als Nebenprodukt bei der Seifenfabrikation (Saponifikationsglycerin) gewonnen wird. — Die weitaus größten Mengen werden augenblicklich bei der Stearinsäurefabrikation (zu Stearinkerzen) erhalten. Es werden die Fette hierbei nicht mit ätzenden Alkalien, sondern durch überhitzten Wasserdampf zerlegt. Dies hat den Vorteil, daß nicht die Seifen, aus denen man früher durch mineralische Säuren die Fettsäuren abschied, erhalten werden, sondern direkt die Fettsäuren selbst.



Die nach dem Verseifungsprozeß mit Wasserdampf auf der Unterlauge schwimmenden freien Fettsäuren werden mechanisch entfernt. Die Unterlauge wird bei niedriger Temperatur (im Vakuum) eingedampft, bis sie das spez. Gewicht 1,15 zeigt, alsdann mittels gespannter Wasserdämpfe auf 110° C. erhitzt. Es destillieren nun mit dem Wasser bei dieser Temperatur alle flüchtigen Fettsäuren über. Sobald das Destillat nicht mehr sauer reagiert, wird die Temperatur der überhitzten Wasser-

dämpfe auf 180° C. gesteigert. Es destilliert nun mit den übergehenden Wasserdämpfen reines Glyzerin. Durch systematische Kühlvorrichtungen gelingt es, in dem ersten Kühlbehälter fast wasserfreies reines Glyzerin zu kondensieren, die nächsten Kühlbehälter enthalten mehr oder minder wasserhaltiges Glyzerin, welches durch Erhitzen im Vakuum konzentriert wird. — Früher versuchte man, durch chemische Agentien (Oxalsäure, Schwefelsäure etc.) das bei der Verseifung mit Basen (Kalk) gewonnene Glyzerin zu reinigen; er hat sich aber herausgestellt, daß ein wirkliches reines Präparat nur durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhalten werden kann.

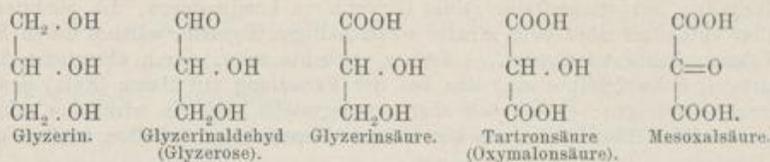
Das reine, wasserfreie Glyzerin ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit von rein süßem Geschmack. Sein spez. Gewicht ist = 1,264 bei 15° C. An der Luft verändert es sich chemisch nicht, es zieht aber allmählich Feuchtigkeit an und wird spezifisch leichter. Die hygroskopischen Eigenschaften des Glyzerins sind der Grund, weshalb dasselbe, auf die Haut gebracht, lästiges Brennen erzeugt; zum kosmetischen Gebrauch sollte daher stets nur verdünntes Glyzerin (mit 30% H₂O) abgegeben werden. Aus dem gleichen Grunde dient das Glyzerin als Konservierungsmittel für mancherlei Präparate; es entzieht den Geweben Wasser und macht dadurch Fäulnis unmöglich. — Stark abgekühltes reines Glyzerin erstarrt, namentlich wenn es häufigen Erschütterungen ausgesetzt war, bisweilen zu einer einzigen Kristallmasse. Ein Glyzerinkristall genügt, um eine große Quantität abgekühlten Glyzerins beim Hineinwerfen augenblicklich kristallinisch erstarren zu lassen. — In ganz reinem Zustande kann das Glyzerin ohne Zersetzung erhitzt werden; es destilliert dann bei 290° C. Enthält es aber auch nur geringe Mengen von Verunreinigungen, so zersetzt es sich beim Erhitzen schon unterhalb 290° C. in Akrolein und Wasser.



Der Glyzerindampf ist brennbar (man kann Glyzerin mittels Dochtes in Lampen brennen), ebenso die Zersetzungsprodukte des Glyzerins, so daß sowohl beim Verflüchtigen als auch beim Verbrennen das Glyzerin keinen Rückstand hinterläßt. Mit Wasser oder Alkohol läßt es sich in jedem Verhältnis klar mischen; nicht aber mit Aether, Chloroform und fetten Oelen. Für eine ganze Reihe von Substanzen erweist es sich als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, z. B. für Karbolsäure, Salizylsäure, Alkaloide, Kupferhydroxyd, Wismuthydroxyd, Bleihydroxyd, Eisenhydroxyd u. a. m.

Bei der Oxydation bleibt der Charakter der im Glyzerin enthaltenen alkoholischen Gruppen vollkommen gewahrt: Die beiden primär-alkoholischen Gruppen gehen in Karboxylgruppen, die sekundär-alkoholische Gruppe geht in die Ketongruppe über.

Oxydationsprodukte des Glyzerins.



Die wertvollen Eigenschaften des Glyzerins, nämlich: daß es namentlich in wasserhaltigem Zustande nicht fest wird, daß es ferner weder verdampft noch an der Luft sich verändert, außerdem seine konservierenden Eigenschaften, haben es zu einem in vielen Zweigen der Technik gebrauchten Konsumartikel gemacht. Man benützt es u. a. zum Füllen der Gasuhren; als Zusatz zum Modellierton, um das Erhärten desselben zu verhindern; als Zusatz zu Pergamentpapier, um dasselbe geschmeidig zu machen; als Zusatz zu kosmetischen Präparaten; als Schmiermaterial für Uhren etc.; zum Konservieren und Einschließen von anatomischen bezw. mikroskopischen Präparaten; zum Konservieren von Arzneistoffen, z. B. Lymphe; zur Aufnahme von Fermenten, z. B. Pepsin. Mit Leim zusammen dient es zur Herstellung von Massen für Buchdruckerwalzen und für Hektographen; mit Mennige oder Bleiglätte gibt es Kitte von großer Plastizität. Von hervorragender Wichtigkeit ist es endlich für die Fabrikation von Nitroglyzerin und Dynamit. Das Glyzerin des Arzneibuches ist reines, 14—16 % Wasser enthaltendes Glyzerin. Es verhält sich im allgemeinen ebenso wie das besprochene wasserfreie Präparat. Sein spez. Gewicht ist = 1,225—1,235.

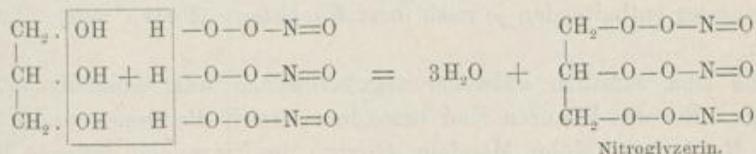
Prüfung. Mit 5 Tl. Wasser verdünnt, werde es weder durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Ammoniumoxalat (Kalk) oder Calciumchloridlösung (Oxalsäure) verändert. — In einer offenen Schale bis zum Sieden erhitzt und entzündet, sollen 5 g Glyzerin, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen (Calcium, Alkalien). — Wird eine Mischung aus 1 g Glyzerin und 1 ccm Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade auf 60° erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so soll innerhalb 5 Minuten in der Mischung weder eine Färbung, noch eine braunschwarze Ausscheidung stattfinden (Akrolein, arsenige Säure). — Wird 1 ccm Glyzerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). — 1 ccm Glyzerin mit 1 ccm Natronlauge erhitzt, soll sich weder bräunen (Zucker), noch Ammoniakgeruch oder Leimgeruch verbreiten (Ammoniaksalze, tierische Substanzen). — Mit verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt, soll es keinen ranzigen Geruch geben (Buttersäure).

Man hüte sich, unverdünntes Glyzerin mit leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie *Kalium permanganicum*, *Acidum chromicum*, *Acidum nitricum*, zusammen zu mischen, da die Oxydationen leicht unter Explosion verlaufen! Ist eine solche Mischung nicht zu umgehen, so bewerkstellige man sie unter starker Abkühlung mit Eis oder einer Kältemischung.

Nitroglyzerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$. Man trägt in ein kalt gehaltenes *Salpetersäureglyzerinester*.

misch von 6 Tl. Nordhäuser Schwefelsäure und 2 Tl. rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen 1 Tl. Glycerin ein. Ist das Ganze innig gemischt, so läßt man es etwa 10 Minuten stehen und gießt es in die 6—7fache Menge kalten Wassers. Das gebildete Nitroglycerin sinkt zu Boden und kann durch Auswaschen weiter gereinigt werden.

Der Name Nitroglycerin für diese Verbindung ist ein falscher. Dieselbe ist kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäureester des Glycerins. Die Reaktion verläuft wie folgt:



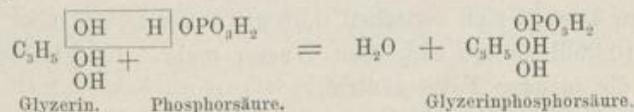
Dies wird dadurch bewiesen, daß das Nitroglycerin durch Aetzalkalien in Glycerin und Salpetersäure gespalten wird; ein Verhalten, das keinem Nitroderivat eigen ist; vergl. S. 329.

In reinem Zustande explodiert das Nitroglycerin nur durch Stoß und Schlag, in unreinem aber bisweilen freiwillig ohne jede äußere Veranlassung. Es ist aus diesem Grunde vom Bahntransport ausgeschlossen und muß stets an Ort und Stelle bereitet werden. Dynamit ist mit etwa dem 3fachen seines Gewichtes Nitroglycerin imprägnierte Infusorienerde (Kieselgur). Es hat den Vorzug, durch Schlag nicht zu explodieren, es entzündet sich nur durch künstliche Zündung. Da seine Wirkung etwa die 8fache des Schießpulvers ist, da es ferner durch Feuchtigkeit nicht leidet, so findet es in der Sprengtechnik ausgedehnte Verwendung.

In der Therapie führt das Nitroglycerin auch die Namen *Glonoïn* und *Angioneurosin*.

Glycerinphosphorsäure, *Acidum glycerino-phosphoricum*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{O} \cdot \text{PO}_3\text{H}_2$. Diese Säure entsteht durch längeres Erhitzen von Glycerin mit glazialer Phosphorsäure (Metaphosphorsäure) auf 110°C . Diese Säure ist zur Zeit nur in wäßriger Lösung bekannt. Arzneiliche Verwendung finden mehrere Salze dieser übrigens zweibasischen Säure, z. B. das Kalksalz, Eisensalz, Natriumsalz, Lithiumsalz.

Von der Phosphorsäure unterscheidet sich die Glycerinphosphorsäure dadurch, daß ihre wäßrige Lösung in der Kälte durch Ammoniummolybdänat nicht gefällt wird. Beim Erwärmen zerfällt die Säure in Glycerin und Phosphorsäure, und alsdann tritt natürlich auch die Molybdänreaktion ein.



Fette und Oele. H. 100

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind es neutrale Ester des Glycerins mit kohlenstoffreichen organischen Säuren. Vorzugsweise sind in ihnen enthalten Glycerinester der Palmitinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, Stearin-

säure $C_{18}H_{36}O_2$ und der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Außerdem kommen vor Glycerinester der Myristinsäure, Laurinsäure, Kaprinsäure, Kaprylsäure, Kapronsäure, Buttersäure, ferner der Erukasäure, Tiglinsäure, Leinölsäure, Rizinusölsäure u. a. m.

Palmitinsäure und Stearinsäure bilden Glycerinester von mehr fester Konsistenz; der Oelsäureglycerinester dagegen hat ölige Beschaffenheit. Man pflegt daher „Oele“ die an Oelsäureglycerinester reichen, flüssigen Fette zu nennen, während die mehr Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinester enthaltenden je nach ihrer Konsistenz „Fette“ oder „Talge“ heißen.

Sie sind sämtlich entweder vegetabilischen oder animalischen Ursprungs. Bei den Pflanzen sind besonders öereich die Samen und Früchte (Senf, Raps, Lein, Mohn, Mandeln, Oliven), im Tierreiche dagegen liefern die verschiedensten Organe Fett.

Die Gewinnung erfolgt namentlich bei den animalischen Fetten durch Ausschmelzen der zerkleinerten, fetthaltigen Gewebe. Die vegetabilischen Fette werden entweder durch kalte oder warme Pressung der zerkleinerten Rohmaterialien erhalten, in neuerer Zeit gewinnt man sie auch durch Extraktion der letzteren mit Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff.

In reinem Zustande sind alle Fette farblos; die natürlich vorkommenden sind jedoch häufig durch gewisse andere Substanzen gefärbt, z. B. durch Chlorophyll, (Oleum Olivarum viride, Oleum Lauri), ferner durch Gallenfarbstoffe (Bärenfett). Der Farbstoff des Lebertrans (Lipochrom) ist noch nicht näher bekannt. Die animalischen Fette enthalten häufig noch Cholesterin, einen zur aromatischen Reihe gerechneten Alkohol. Sie lösen sich sämtlich in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform, Aether, Benzol. In Alkohol sind sie nur wenig löslich, die festen Fette können aus Alkohol kristallisiert werden. In Wasser sind sie unlöslich; sie werden durch dieses aber in kürzerer oder längerer Zeit unter Bildung freier Säuren und Glycerin (s. S. 378) zerlegt¹⁾. Wenn im Verlaufe der Aufbewahrung der Fette unangenehmer Geruch auftritt, so bezeichnet man diesen Verseifungsvorgang mit dem Ausdruck „Ranzigwerden“. Das spez. Gewicht aller Fette und Oele ist geringer als das des Wassers; das der meisten bewegt sich zwischen 0,92 und 0,93, Leinöl aber (0,940) und Rizinusöl (0,963) nähern sich dem Wasser mehr. In frischem Zustande reagieren die meisten Fette neutral.

Einige Fette, namentlich einige vegetabilische Oele, z. B. Leinöl, Mohnöl, Nußöl, haben die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt, sich zu verdicken und allmählich einen elastischen Firnis zu geben. Diese bezeichnet

¹⁾ Die Zerlegung der Fette in Glycerin und die zugehörigen Fettsäuren erfolgt nach neueren Beobachtungen auch durch gewisse Fermente, wodurch die Resorption der Fette durch den tierischen Organismus einigermassen verständlich wird.

man mit dem Namen der trocknenden Oele. Bei diesem Vorgang wird unzweifelhaft Sauerstoff aufgenommen, Genaueres ist jedoch hierüber nicht bekannt.

Die Fette können unzersetzt nicht destilliert werden; bei zu hohem Erhitzen zersetzen sie sich namentlich unter Bildung von Akrolein (s. S. 340 u. 379), „sie brennen an“ und nehmen dann einen eigentümlichen Bratengeruch an. Durch Kochen mit Alkalien, Bleioxyd und anderen Basen werden alle Fette verseift, d. h. es entstehen die Salze der betreffenden Fettsäuren und freies Glycerin.

Analytisches. Die Methoden zur Kennzeichnung der verschiedenen Fette und Oele haben während der letzten 20 Jahre wesentliche Bereicherung dadurch erfahren, daß quantitative Methoden zur Bestimmung gewisser Konstanten eingeführt worden sind.

Säurezahl. Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd (KOH) zur Neutralisation der in 1 g Fett oder Oel enthaltenen freien Fettsäuren verbraucht werden.

Esterzahl. Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd (KOH) zur Verseifung der in 1 g Fett oder Oel enthaltenen Ester verbraucht werden. — Enthält also ein Fett oder Oel neben Estern noch freie Fettsäuren, so wird zunächst festgestellt, wie viel Kaliumhydroxyd diese zur Neutralisation in der Gewichtseinheit verbrauchen. Nachdem diese Neutralisation erfolgt ist, wird weiter festgestellt, wie viel Kaliumhydroxyd alsdann noch von der Gewichtseinheit zur Verseifung der vorhandenen Ester verbraucht wird.

Köttstorfers Verseifungszahl. (Verseifungszahl.) Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Neutralisation der freien Fettsäuren und zur Verseifung der Ester in 1 g Fett oder Oel verbraucht werden. Die Köttstorfersche Verseifungszahl ist daher = Säurezahl + Esterzahl.

Jodzahl (Hüblsche Jodzahl). Alle natürlich vorkommenden Fette und Oele enthalten Ester ungesättigter Säuren. Die letzteren addieren unter bestimmten Bedingungen bestimmte Mengen Jod (Hüblsche Jodlösung). — Als Jodzahl bezeichnet man nun die Anzahl von Grammen Jod, welche unter den noch anzugebenden Bedingungen von 100 g Fett oder Oel addiert werden. Wenn man also sagt: die Jodzahl des Olivenöls ist = 83, so ist damit gesagt: 100 g Olivenöl absorbieren unter bestimmten später noch anzugebenden Bedingungen = 83 g Jod. — Das Nähere s. unter Mafianalyse.

Adeps. Schweineschmalz. Das Schwein, *Sus Scropha domesticus*, lagert in seinem Organismus zwei Fettschichten ab. Die eine, direkt unter der Haut liegende, der Speck, ist von weicherer, die andere in der Bauchhöhle, namentlich am Netz (omentum) und an den Nieren abgesetzte, der Schmeer, ist von etwas härterer Konsistenz. Letztere, der Schmeer, ist das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des pharmazeutischen Schweineschmalzes. In dem Schmeer ist das Fett von häutigen Membranen eingeschlossen; man zerschneidet daher den Schmeer in kleine Würfel, wäscht diese mit destilliertem Wasser und schmilzt sie nach dem Abtrocknen mit Fließpapier in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade aus. Das flüssige Fett wird abkolliert und der Rückstand auf freiem Feuer nochmals zur Gewinnung einer geringeren Sorte Fett erhitzt und dann abgepreßt. Im Rückstand bleiben die sog. Grieben. — Das Fett des Handels ist vielen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Um demselben ein empfehlendes weißeres Aussehen zu geben, wird nicht selten Soda- oder Boraxlösung eingerührt; um seine Haltbarkeit zu erhöhen, wird Kochsalz zugesetzt. Verfälschungen sind namentlich Wasser, Stärkemehl, anorganische Zusätze, wie Talkstein, ferner Mineralfette oder Paraffin. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Schweineschmalz ein Gemenge wechselnder Mengen und zwar durchschnittlich von 40% Stearin- bzw. Palmitinsäureglyzerinester und 60% Oelsäureglyzerinester.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei von gleichmäßiger weicher Konsistenz und schmelze zwischen 36–42° C. zu einer klaren, farblosen, nicht ranzig riechenden Flüssigkeit. (Wasser, mineralische Verunreinigungen, Stärke werden sich durch Trübung verraten.) — Werden 10 g Schweineschmalz in 10 ccm Chloroform gelöst, 10 ccm Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so soll die Lösung nach Zusatz von 0,2 ccm Normalkalilauge und nach kräftigem Schütteln rot gefärbt erscheinen. (Bei unerlaubt hohem Säuregehalt oder Zusatz von Stearinsäure würde Entfärbung eintreten.) — Werden 2 Tl. Schweineschmalz mit 3 Tl. Kalilauge und 2 Tl. Weingeist so lange gekocht, bis eine klare Lösung erfolgt ist, so soll beim Erwärmen mit 50 Tl. Wasser und 10 Tl. Weingeist eine klare Lösung sich ergeben. (Ungelöst bleiben würden Mineralöle, Paraffine.) — Die Jodzahl betrage mindestens 46 und höchstens 66. S. Maßanalyse.

Für die Qualität des Fettes sind noch nachstehende Punkte von Wichtigkeit: Das im Winter gewonnene ist besser und haltbarer als Sommerfett; im allgemeinen wird auch das Fett männlicher Tiere dem von weiblichen vorgezogen. Ebenso ist das Fett schlecht genährter oder kränklicher Tiere weniger wertvoll als dasjenige kräftiger und gesunder Tiere.

Bei mangelhafter Aufbewahrung neigt das Schweineschmalz, namentlich wenn es auch nur geringe Mengen Wasser enthält, zum Ranzigwerden. Es empfiehlt sich daher, dasselbe wasserfrei in Porzellengefäßen, noch besser in Blasen aufzubewahren.

Sebum ovile, Hammeltalg, Unschlitt, wird aus dem in der Bauchhöhle abgelagerten Fette des Schafes (*Ovis aries*) in gleicher Weise wie das Schweineschmalz durch Ausschmelzen im Wasserbade gewonnen. — Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es wesentlich aus Stearinsäureglyzerinester; in geringeren Mengen enthält es Palmitinsäure- und Oelsäureglyzerinester. Es ist ein weißes, härliches Fett, das bei 47–50° C. klar schmilzt. Es soll eigentümlich „bockig“, aber nicht ranzig riechen. Ranziger Hammeltalg verrät sich übrigens in der Regel durch schwache Gelbfärbung an der Oberfläche, namentlich an den Kanten.

Prüfung. Wird 1 Tl. geschmolzener Hammeltalg mit 5 Tl. warmem Weingeist geschüttelt, so soll der nach dem Erkalten abgegossene Weingeist durch Zusatz eines gleichen Volumens Wasser nicht stark getrübt werden, auch soll die Mischung Lackmuspapier nicht röten. (Freie Fettsäuren, die entweder absichtlich zugesetzt oder in ranzigem Talg enthalten sind.)

Oleum Amygdalarum, Mandelöl, ist das durch Pressung gewonnene fette Oel von süßen oder bitteren Mandeln. Dieselben werden zu grobem Pulver gestoßen und im Sommer bei Lufttemperatur, im Winter zwischen schwach erwärmten Prefplatten (30–35° C.) unter starkem Druck geprefit. Süße Mandeln enthalten etwa 55% fettes Oel, durch Pressen werden etwa 50% gewonnen. Bittere Mandeln enthalten etwa 45% fettes Oel, durch Pressen werden meist zwischen 35–40% erhalten. Im Handel kommen bisweilen unter dem Namen Mandelöl die durch Pressen verschiedener Fruchtkerne, z. B. Pfirsichkerne, Aprikosenkerne, erhaltenen Oele vor, außerdem werden oft billigere Oelsorten, wie Mohnöl, Sesamöl, Nußöl, Arachidenöl, substituiert. (Verschneiden!)

Reines, gutes Mandelöl ist klar und hellgelb, besitzt keinen kratzenden, sondern milden, süßen Geschmack und beinahe gar keinen Geruch. Es besteht zum größten Teile (80–90%) aus Oelsäureglyzerinester neben geringen Mengen (10–20%) Linolsäureglyzerinester ($C_{18}H_{31}O_2$)₂ · C₃H₅. Aus diesem Grund bleibt es auch bei –10° C. noch flüssig; zwischen –10 und –20° C. verdickt es etwas, der größte Teil aber bleibt trotzdem noch flüssig. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,915 und 0,920. (Die spez. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nußöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920 und 0,930.)

Werden 2 ccm Mandelöl mit einer Mischung aus 1 ccm Wasser und 1 ccm rauchender Salpetersäure kräftig durchgeschüttelt, so soll eine weißliche, keineswegs braun oder rot gefärbte Mischung entstehen, welche sich nach Verlauf mehrerer Stunden in eine harte weiße Masse und einen fast farblosen flüssigen Anteil scheidet (Elaidinprobe). Diese Probe charakterisiert das Mandelöl ziemlich von allen Oelen, mit welchen es etwa verschnitten werden könnte; altes Mandelöl, sowie das Oel der

Pfirsich- und Aprikosenkerne, Sesamöl, färben sich dabei rot, Arachidenöl, Mohnöl geben nicht festes Elaidin, sondern schmierige Massen (s. S. 354).

Verseift man das Mandelöl, zersetzt die klare Seifenlösung durch Salzsäure und wäscht und klärt die abgeschiedenen Fettsäuren, so sollen dieselben bei 15° flüssig bleiben, und mit 1—2 Raumteilen Weingeist klare Lösungen geben (charakteristisch für Oelsäure).

Die Jodzahl sei 95—100.

Oleum Jecoris, Lebertran, wird durch Ausschmelzen der fettreichen frischen Lebern der Dorsche (*Gadus Morrhua*) gewonnen. Die besten Sorten sind diejenigen, welche mit möglichster Sorgfalt und durch Erhitzung im Wasserbade gewonnen werden. Dieselben zeichnen sich durch schwache Färbung, Klarheit (Blankheit) und relativ angenehmen Geruch und Geschmack aus. Billigere Marken werden durch Ausschmelzen der Lebern auf freiem Feuer gewonnen; sie sind dunkler gefärbt und besitzen mehr oder minder unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack.

In chemischer Hinsicht ist der Lebertran ein Gemenge von etwa 70% Oelsäureglyzerinester und etwa 25% Palmitinsäureglyzerinester mit geringen Mengen Stearinsäureglyzerinester. Es scheinen auch freie Fettsäuren vorhanden zu sein, wenigstens reagieren alle Trane schwach sauer. — Außerdem enthält er geringe Mengen Gallenstoffe, Cholesterin und Spuren von Jod (etwa 0,0002%). Die Farbstoffe des Lebertrans werden zu den Lipochromen gerechnet.

Neuerdings hat man im Lebertran noch Glyceride von mehreren Oxyfettsäuren, z. B. der Asellinsäure, Jecorinsäure, Morrhuinsäure, Therapinsäure, auch basische Körper, z. B. Morrhuin, Asellin, nachgewiesen.

Prüfung. Es sei ein blankes, hellgelbes Oel von eigentümlich tranigem, aber nicht ranzigem Geruch und Geschmack. Mit Spiritus befeuchtetes, blaues Lackmuspapier werde durch Lebertran schwach gerötet. — Wird eine Lösung von 1 Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt die Mischung für einen Augenblick eine schön violette Färbung an. Dieselbe rührt wahrscheinlich von Gallenfarbstoffen her und ist ein Beweis, daß der Tran wirklich aus Fischlebern gewonnen ist, nicht aus anderen Organen. — Ein Gemisch von 15 Tropfen Lebertran mit 3 Tropfen rauchender Salpetersäure färbt sich beim Schütteln feurig rosa, später zitronengelb (fremde Transorten geben diese Reaktion nicht). Wird der Lebertran längere Zeit einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt, so soll er nur wenig oder gar keine festen Bestandteile (Stearinsäureglyzerinester) abscheiden, widrigenfalls liegt eine Verfälschung mit anderen, Stearinsäureglyzerinester enthaltenden Oelen vor.

Verseifungszahl 195—196, Jodzahl 140—152.

Oleum Lini, Leinöl. Aus dem Leinsamen (*Linum usitatissimum* L.) wird das fette Oel durch kalte oder heiße Pressung, auch durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Ein bräunlichgelbes, eigentümlich riechendes trocknendes Oel, welches bei der Elaidinprobe nicht fest wird. Spez. Gewicht 0,936—0,940. Das Oel ist bei —20° noch flüssig. Verseifungszahl = 187—195, Jodzahl 170—185. Es besteht zu etwa 80% aus Linolensäureglyzerid ($C_{18}H_{31}O_2$)₂ · C₃H₇ und etwa 20% Linolensäureglyzerid ($C_{18}H_{31}O_2$)₂ · C₃H₇.

Verseift man 20 Tl. Leinöl im Wasserbade mit einer Mischung aus 27 Tl. Kalilauge und 2 Tl. Weingeist vollständig, so soll die resultierende Seife in Wasser oder Weingeist völlig klar löslich sein. (Unverseifbare Bestandteile, namentlich Harzöl.) Ueber die Bestimmung der Jodzahl s. Maßanalyse.

Wird Leinöl für sich oder mit gewissen Metalloxyden oder Metallsalzen (z. B. Bleioxyd, Manganborat) erhitzt, so wird es zu Leinölfirnis, d. h. das Oel trocknet in dünner Schicht unter Aufnahme von Sauerstoff verhältnismäßig rasch ein unter Uebergang in ein elastisches Häutchen. Wird in erhitztes Leinöl heiße Luft eingeblasen, so erhält man das oxydierte Leinöl, eine elastische Masse, welche mit Korkpulver vermischt zu Linoleum verarbeitet wird.

Oleum Olivarum, Olivenöl, Provenceröl. Der an den Küsten des Mittelmeeres in ausgedehntem Maßstabe kultivierte Oelbaum, *Olea Europaea*, liefert

Früchte, deren Fruchtfleisch (pericarpium) außerordentlich reich (bis zu 33% seines Gewichtes) an fettem Oel ist. Zur Gewinnung des letzteren werden die anfangs November reifenden Früchte auf Mühlen gequetscht und kalt gepresst. Das so gewonnene Oel ist von hellgelber Farbe und besonders angenehmen Geruch und Geschmack. Es ist die geschätzteste Sorte und führt im Handel den Namen „Jungfernöl“. Aus den Preßrückständen werden durch Anrühren mit heißem Wasser und nochmaliges Pressen weitere Quantitäten eines immer noch zu Speisezwecken geeigneten Oeles gewonnen. Die nunmehr noch in den Preßkuchen hinterbleibenden Oelreste werden entweder durch Kochen mit Wasser abgeschieden oder dadurch, daß man die Rückstände einer fauligen Gärung überläßt. Die so gewonnenen Sorten sind meist durch Chlorophyll stark grün gefärbt, besitzen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als die ersteren und werden daher ausschließlich zu technischen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Pflastern und Seifen verwendet. — In chemischer Hinsicht besteht das Olivenöl aus etwa 70% Oelsäureglyzerinester + Linolsäureglyzerinester ($C_{18}H_{31}O_2$)₂ · C₃H₅ und etwa 30% Palmitinsäure- und Arachinsäureglyzerinester. Außerdem enthält es geringe Mengen Cholesterin und Chlorophyll. Als beste Sorten gelten die Oele von Aix, Nizza, Galipoli.

Oleum Olivarum des Arzneibuches soll durch kalte Pressung erhalten und entweder hellgelb oder schwach grünlich sein, einen eigentümlichen, aber nur schwachen Geruch und angenehmen Geschmack besitzen. Das spez. Gewicht sei = 0,915—0,918 (die spez. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nußöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920 bis 0,930). — Bei etwa 10° C. fängt das Olivenöl an sich zu trüben, bei 0° C. erstarrt es zu einer salbenartigen Masse. Jodzahl 80—84. Verseifungszahl 185—196.

Prüfung. Beim kräftigen Durchschütteln von 1 ccm rauchender Salpetersäure, 1 ccm Wasser und 2 ccm Olivenöl bei 10° soll ein grünlich weißes, nicht rotes oder braunes Gemenge entstehen, welches sich nach 2 bis höchstens 6 Stunden in eine feste weiße Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit scheidet (Elaidinprobe). (Es würden geben: Sesamöl rote, Baumwollsamensöl grünliche, Bucheckernöl rötlichgelbe Färbung.)

Zur Versüßung des Olivenöls sollen bisweilen Zusätze von Bleiacetat (Bleizucker) gemacht werden. Eine derartige Verunreinigung erkennt man leicht nach dem Ausziehen mit verdünnter Essigsäure durch Schwefelwasserstoff.

Oleum Olivarum commune. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch die zum äußerlichen Gebrauch und zur Darstellung von Pflastern dienenden billigeren Sorten aufgenommen, welche durch Gärung oder durch Auskochen mit Wasser aus den Preßrückständen oder aus dem Olivenabfall gewonnen werden. — Es ist entweder von dunkelgelber oder grünlicher Farbe und wird, weil es mehr Palmitinsäureglyzerinester enthält als das erstere, leichter trübe und breiartig. In der Kälte wird es fast starr. Geruch und Geschmack sind nicht gerade sehr angenehm.

Oleum Ricini, Rizinusöl. Die Samen von *Ricinus communis* enthalten etwa 50% fettes Oel, welches durch Pressen gewonnen werden kann. Das durch kalte Pressung der enthülsten Samen erhaltene ist weniger gefärbt, von milderem Geruch und Geschmack und daher die wertvollere Sorte; heiß gepreßtes Oel ist mehr gelblich gefärbt und besitzt stärkeren Geruch und kratzenden Geschmack.

Das Rizinusöl besteht vorwiegend aus den neutralen Glyzerinestern der Rizinolsäure und Ricinolsäure, beide ($C_{18}H_{33}O_2$)₂ · C₃H₅. Vor allen anderen Oelen charakterisiert es sich durch sein hohes spez. Gewicht und durch seine Löslichkeit in Spiritus und in konz. Essigsäure. Es gehört außerdem zu den trocknenden Oelen.

Es sei von blaßgelblicher Farbe, sein spez. Gewicht sei = 0,950—0,970. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es so zähe, daß es sich in Fäden ausziehen läßt. Bei 0° C. trübt es sich unter Abscheidung kristallinischer Flocken, bei —18° C. erstarrt es zu einer butterähnlichen Masse. — Es besitzt eigentümlichen Geruch und Geschmack und trocknet, in dünnen Schichten ausgebreitet, langsam ein.

Prüfung. Mit konz. Essigsäure und wasserfreiem Alkohol läßt es sich in jedem Verhältnis klar mischen. — Desgleichen löst es sich in 1—3 Tl. Weingeist klar auf. (Trübung würde die Anwesenheit fremder Oele anzeigen.) — Werden 3 ccm

Rizinusöl in 3 cem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 cem konz. Schwefelsäure kurze Zeit durchschüttelt, so soll die Mischung keine braune Färbung annehmen (fremde Oele, namentlich Sesamöl).

Abgesehen von der Medizin findet das Rizinusöl in Form von Rizinusölschwefelsäure Anwendung zum Hervorrufen der Farbe (Avivieren) in der Türkischrotfärberei.

Adeps Lanae. Lanolin, Wollfett. Diese Substanz ist chemisch nicht zu den Fetten zu rechnen, weil sie kein Glycerinester ist, vielmehr aus Estern von Fettsäuren mit Cholesterin (Cholesterin oder Cholestearin ist ein Alkohol $C_{26}H_{53}.OH$) besteht. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung ist der sog. Wollschweiß, d. h. das von den Wollhaaren der Schafe abgesonderte Fett. Das in den Wollwäschereien gewonnene rohe Wollfett enthält neben Cholesterinfettsäureestern noch freie Fettsäuren und Glycerinfette. Man behandelt dasselbe mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, wodurch eine Art Emulsion entsteht, aus welcher durch Zentrifugieren das Lanolin (ähnlich dem Rahm der Milch) abgetrennt und durch weitere Behandlung gereinigt wird.

Die wasserfreie Substanz heißt *Lanolinum anhydricum*; durch Zusammenkneten mit Wasser werden ihr etwa 33% Wasser einverleibt. Diese Mischung kommt als Lanolin schlechthin in den Handel.

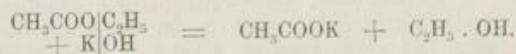
Lanolin ist unter gewöhnlichen Bedingungen fast unverseifbar, auch dem Ranzigwerden nicht unterworfen. Aus dem letzteren Grunde wird es als Grundlage für Salben verwendet. Es hat die Eigenschaft, fast sein gleiches Gewicht Wasser aufzunehmen. *H. Landwehr, 3. Verhändlg. 37, 5.* *H. Lippmann, Jahrb. 135-155.*

H. Lippmann, Jahrb. 135-155.

H. Lippmann, Jahrb. 135-155.

Seifen.

Die Säureester werden, wie wir gesehen haben, durch Behandeln mit ätzenden Basen gespalten; man erhält dabei die zugehörigen Alkohole und das Salz der betreffenden Säure. So entstand durch Behandeln des Essigsäureäthylesters mit Kalilauge neben Kaliumacetat noch Aethylalkohol.



Die natürlich vorkommenden Fette und Oele haben wir gleichfalls als Säureester, und zwar als Ester des Glycerins mit gewissen Fettsäuren kennen gelernt; als solche verhalten sie sich beim Behandeln mit Basen dem eben genannten Essigester ganz analog, sie werden gleichfalls unter Bildung des zugehörigen Alkohols, des Glycerins, und der Salze der betreffenden Säuren zerlegt. Dieser Spaltungsprozess, den wir beim Glycerin (S. 378) näher besprochen haben, wird Verseifung genannt, weil die dabei resultierenden Salze der Fettsäuren im gewöhnlichen Leben den Namen **Seifen** führen. Von Basen, welche bei der Verseifung praktisch in Frage kommen, sind zu merken Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd und Ammoniak. Je nachdem man zur Verseifung die eine oder die andere dieser Basen in Anwendung zieht, erhält man die Kaliumsalze, Natrium- etc. Salze der betreffenden Fettsäuren, welche dann nach den Basen die Namen Kali-, Natron-, Kalk-, Magnesia- oder Ammoniakseifen führen. Von diesen sind in Wasser löslich die Kali- und Natronseifen; Kalk- und Magnesiaseifen sind in Wasser unlöslich. Ammoniakseifen sind sehr unbeständige Verbindungen, welche

leicht zur Zerlegung neigen. — Als Seifen im eigentlichen Sinne des Wortes versteht der Laie überhaupt nur die in Wasser löslichen und schäumenden Kali- und Natronseifen. Generell ist hervorzuheben, daß das Kaliumhydroxyd die Neigung hat, Seifen von weicher Konsistenz zu bilden; es sind daher die sog. „Schmierseifen“ Kaliseifen, während das Natriumhydroxyd feste, harte Seifen liefert, die „Kernseifen oder Natronseifen“. Auch die Art der Fettsäuren ist nicht ohne Einfluß auf die Konsistenz der Seifen. Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt geben weichere Seifen als Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt, z. B. Stearinsäure. Die Oelsäure zeigt die Tendenz, weiche Seifen zu bilden. Ammoniakseifen sind in den sog. Linimenten enthalten.

Kali- und Natronseifen sind sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich. Heiß gesättigte Seifenlösungen gelatinieren beim Erkalten (Opodeldok), weil Seife in kaltem Alkohol oder Wasser sich viel weniger löst als in heißem. Versetzt man eine wäßrige Seifenlösung mit einem leicht löslichen Salz, z. B. Kochsalz, so entzieht dieses der Seife das Wasser; — die Seife scheidet sich unlöslich aus, sie wird „ausgesalzen“. Dabei werden durch Aussalzen mit Kochsalz die weichen Kaliseifen in harte Natronseifen umgewandelt.

Praktisch geschieht die Darstellung der Seifen in der Weise, daß man entweder Fette oder Oele, oder aber freie Fettsäuren, z. B. Oelsäure (Olein), mit wäßrigen Lösungen der ätzenden Alkalien kocht. Im Verlaufe der Verseifung entsteht ein dicklicher Brei, der „Seifenleim“, welcher, wenn man Fette verwendet hatte, neben der Seife noch Wasser, alles Glycerin, überschüssiges Alkali und sonstige Verunreinigungen enthält. Daß die Verseifung beendet ist, erkennt man daran, daß der gebildete Seifenleim in Wasser ohne Abscheidung öligler Tropfen löslich ist. Bei der Darstellung von Kaliseifen verzichtet man in der Regel auf Beseitigung des beigemengten Glycerins und des überschüssigen Alkalis. — Die Natronseifen dagegen werden von diesen Verunreinigungen in der Regel befreit. Zu diesem Zweck versetzt man die wäßrige Seifenlösung mit so viel Kochsalz (man salzt sie aus), daß die Seife sich unlöslich abscheidet. Sie wird von der das Glycerin und das überschüssige Alkali enthaltenden „Unterlauge“ abgehoben, mit Wasser gewaschen, geschmolzen und in Formen (Riegel) gegossen. So behandelte Seifen von nicht mehr als etwa 25% Wassergehalt heißen Kernseifen. Neuerdings wird die Seife von der ihr anhaftenden Lauge durch Zentrifugieren befreit. Durch allerlei Kunststücke verstehen es die Seifenfabrikanten, der Seife unbeschadet ihres äußeren Aussehens minderwertige Zusätze zu geben, z. B. Wasser (bis zu 60%), Stärke, Wasserglas, Talksteinpulver. Ferner wird sehr häufig ein Teil des Fettes durch billige Harze, z. B. Kolophonium, ersetzt. Letzteres, wie wir später sehen werden aus mehreren Säuren bestehend, gibt mit ätzenden Alkalien ebenfalls den Seifen ähnliche Salze, welche Harzseifen genannt werden.

Die gewöhnliche Hausseife ist in der Regel Natronseife aus Talg oder Palmfett, die Marseillerseife eine Natronseife aus Olivenöl, die kosmetischen Seifen des täglichen Lebens sind meist Natronseifen aus Kokosöl. Die medizinische Seife ist eine neutrale Natronseife aus Olivenöl und Schweineschmalz. Die gewöhnliche Schmierseife ist Kaliseife aus Leinöl oder Hanföl; sie enthält oft große Mengen von Harzseife.

Gute Seife muß vollkommen neutral sein, d. h. weder unverseiftes

Fett noch freies Alkali enthalten. Ersteres erkennt man daran, daß die Seife fettig anzufühlen ist und beim Auflösen in Wasser ölige Tropfen abscheidet. Freies Alkali wird dadurch erkannt, daß beim Betupfen der Seife mit Merkurichloridlösung ein gelber Fleck von Merkurioxyd entsteht. — Sie muß ferner in destilliertem Wasser vollkommen klar löslich sein; eine Trübung rührt, abgesehen von betrügerischen Zusätzen, in der Regel von einem Gehalt an Kalk- und Magnesiaseifen her. — Der Wassergehalt einer Seife wird durch Trocknen einer gewogenen Menge bei 105° C. bestimmt; mehr als 25 % Wasser sind für Kernseifen unzulässig. Mineralische Zusätze ergeben sich aus der Analyse der Asche, organische, wie Stärke, werden meist schon beim Auflösen der Seife in Wasser oder Alkohol unlöslich zurückbleiben.

Nicht alle Oele lassen sich gleich gut verseifen, nur schwierig beispielsweise der Lebertran, am leichtesten das Kokosöl. Letzteres vermittelt die Verseifbarkeit sonst schwer zu verseifender Fette und wird daher solchen zugesetzt. — Ferner ist auf die Leichtigkeit der Verseifung von Einfluß die Konzentration der Laugen; dieselben dürfen weder zu dünn noch zu konzentriert sein.

In wenig Wasser lösen sich Kali- und Natronseifen klar auf. Durch viel Wasser werden sie — so nimmt man vorläufig an — zersetzt in freies Alkali und freie Fettsäuren. Auf diesem Umstande soll die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruhen. Das freie Alkali wirkt lösend auf die Unreinigkeiten, die freien Fettsäuren hüllen dieselben ein, so daß sie vom spülenden Wasser weggeschwemmt werden können. Durch starke Säuren werden aus allen Seifen die freien Fettsäuren ausgeschieden. Es beruhte darauf früher die Darstellung der letzteren und gegenwärtig die analytische Bestimmung der Seifen.

Sapo medicatus, medizinische Seife. Zu 120 Tl. im Dampfbade erwärmter Natronlauge wird unter Umrühren allmählich ein geschmolzenes Gemisch von 50 Tl. Olivenöl und 50 Tl. Schweineschmalz zugegeben und unter Umrühren eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt. Hierauf setzt man 12 Tl. Weingeist hinzu und erwärmt so lange weiter, bis die Masse ein ganz gleichmäßiges Aussehen annimmt. Ist dies der Fall, so fügt man unter Umrühren allmählich 200 Tl. destill. Wasser hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis sich ein gleichmäßiger „Seifenleim“ gebildet hat, der in Wasser ohne Abscheidung fettiger Teilchen löslich ist. — Hierauf setzt man eine filtrierte Lösung von 25 Tl. Natriumchlorid und 3 Tl. kristall. Soda in 80 Tl. Wasser hinzu und erhitzt unter Umrühren so lange, bis die Seife sich unlöslich abgeschieden hat. Nach dem Erkalten hebt man dieselbe von der Unterlauge ab, wäscht sie mit geringen Mengen destill. Wassers mehrere Male ab, presst sie dann vorsichtig, aber scharf zwischen Leinwand und schneidet sie in kleine Stücke, welche man an einem warmen Orte trocknet.

Zu dieser Vorschrift wäre folgendes hinzuzufügen: Der Alkoholzusatz hat den Zweck, die Verseifung zu beschleunigen, der Wasserzusatz, die Bildung des Seifenleimes zu veranlassen. Bevor man die Seife aussalzt, überzeugt man sich davon, daß auch alles Fett wirklich verseift ist (s. oben). Sollte dies nicht der Fall sein, so muß man unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge und Weingeist weiter erhitzen, bis vollständige Verseifung erreicht ist. — Das Arzneibuch läßt das Aussalzen mit einer Soda enthaltenden filtrierten Kochsalzlösung vornehmen. Der Sodazusatz hat den

Zweck, etwa im Kochsalz enthaltene Magnesium- und Calciumverbindungen als Carbonate niederzuschlagen, um so die Bildung unlöslicher Magnesium- und Calciumseifen zu vermeiden. — Die Verseifung muß in einem Porzellangefäß vorgenommen werden; das angewendete Wasser muß destilliertes sein.

Prüfung. Die medizinische Seife sei weiß und nicht ranzig. In Wasser und in Weingeist sei sie vollkommen löslich (Calcium- und Magnesiumseife würden ungelöst bleiben). — Die wäßrige und auch die alkoholische Lösung sollen durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle, z. B. Eisen, Kupfer) und auf Zusatz von Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden (freies Alkali).

Sapo kalinus, Kalischmierseife. 20 Th. Leinöl werden im Dampfbade erwärmt und unter Umrühren mit einer Mischung von 27 Th. Kalilauge und 2 Th. Weingeist in der Wärme vollständig verseift.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei eine weiche, schlüpfrige, bräunlichgelbe Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruch (ein solcher würde auf andere Oele, z. B. Tran, schließen lassen), frei von Knötchen und Körnchen, in Alkohol und in Wasser klar löslich. (Ungelöst würden Paraffinzusätze bleiben.)

Diese Kaliseife ist stets zu dispensieren, wenn der Arzt nicht ausdrücklich *Sapo kalinus venalis* verordnet.

Sapo kalinus venalis, die Schmierseife des Handels, wird aus verschiedenen Oelen, namentlich Leinöl, Hanföl, Tran bereitet. Sie enthält in der Regel einen hohen Wassergehalt und nicht selten grobe Verfälschungen, z. B. Wasserglas, Harzseife; bisweilen ist sie durch Zusatz von Indigo grün gefärbt.

Kalkseifen und Magnesiumseifen scheiden sich als unlösliche Verbindungen beim Versetzen von Seifenlösungen mit Kalk- oder Magnesiumsalzen ab. Auf ihrer Bildung beruht die Tatsache, daß kalk- und magnesiahaltige Wässer zum Waschen von Wäsche sich wenig eignen (harte Wässer), ferner auch die Bestimmung der Härte im Wasser durch Titration mit Seifenlösung.

Pflaster.

Die Fette und Oele können auch durch andere Basen, z. B. durch Bleihydroxyd, verseift werden. In diesem Falle werden sie zerlegt unter Bildung von Glyzerin und der Bleisalze der betreffenden Fettsäuren. Die letzteren, d. h. die fettsauren Bleisalze, finden ihrer wertvollen Eigenschaften wegen unter dem Namen „Pflaster“ medizinische Verwendung. — Von den als *Emplastra* aufgeführten Präparaten des Arzneibuches sind jedoch nur drei im chemischen Sinne Pflaster, nämlich *Emplastrum Lithargyri*, *Emplastrum Cerussae* und *Emplastrum fuscum*, denn nur diese drei sind wirklich Bleisalze der in den Fetten oder Oelen vorkommenden Fettsäuren, alle übrigen Emplastra des Arzneibuches, z. B. Heftpflaster, Kantharidenpflaster, englisches Pflaster u. s. w. sind mehr oder weniger galenische Präparate.

Ihre Anwendung in der Medizin verdanken die wahren Pflaster ihren klebenden, plastischen Eigenschaften, welche sie namentlich zu Verbänden besonders geeignet erscheinen lassen, umso mehr, als sie in Wasser unlöslich sind, also von diesem nicht abgelöst werden. Die Darstellung der Pflaster geschieht praktisch in der Weise, daß die vorgeschriebenen Fette

oder Oele mit der betreffenden, möglichst feingepulverten Base (Bleioxyd, Bleiweiß, Mennige) unter Zusatz von etwas Wasser (Emplastrum fuscum wird ohne Wasserzusatz dargestellt), so lange gekocht werden, bis die Verseifung (Pflasterbildung) vollendet ist. Bei Anwendung von Fetten oder Oelen enthält das Pflaster neben etwas Wasser noch alles gebildete Glycerin, welches ihm durch Kneten mit Wasser (Malaxieren) entzogen werden kann. Benützt man dagegen freie Fettsäuren, wie dies z. B. bei der Bereitung des Emplastrum adhaesivum Ph. G. ed. I aus Oelsäure und Bleioxyd geschah, so wird natürlich Glycerin nicht gebildet.

Im allgemeinen sind die Pflaster analog der Zusammensetzung der Fette und Oele stets Gemenge von Bleisalzen verschiedener Säuren, namentlich Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Reines ölsaures Blei ist zu weich, reines stearinsaures Blei zu hart, während die besten Pflaster stets durch Mischung mehrerer Fette erhalten werden.

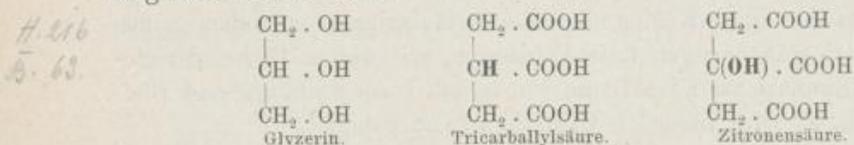
Emplastrum Lithargyri oder **Plumbi**, Bleipflaster. Gleiche Teile gemeines Olivenöl, Schweineschmalz und präparierte Bleiglätte werden unter beständigem Umrühren und bisweiligem Eingießen von warmem Wasser so lange bei schwachem Feuer gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Die Bleiglätte darf weder zu viel Bleikarbonat, noch Mennige enthalten, da beide auf die Pflasterbildung weder zu viel Einfluss sind. Das Wasser hat den doppelten Zweck, eine zu hohe Erhitzung des Gemisches zu verhüten und dann durch Bildung von Bleihydroxyd ($Pb(OH)_2$) die Verseifung zu bewirken. Das Bleipflaster besteht im wesentlichen aus wechselnden Mengen ölsaurem, stearinsaurem und palmitinsaurem Blei.

Emplastrum Cerussae, Bleiweißpflaster, wurde früher durch Kochen von Olivenöl mit Bleiweiß hergestellt. Dabei aber wirkte nur das im Bleiweiß enthaltene Bleihydroxyd verseifend, das Bleikarbonat war und ist auf die Pflasterbildung ohne Einfluss. — Gegenwärtig wird es durch Kochen von 12 Tl. Bleipflaster und einer Anreibung von 7 Tl. Bleiweiß mit 2 Tl. Olivenöl unter Zusatz kleiner Mengen Wasser bereitet. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es gewöhnliches Bleipflaster mit einem Gehalt an neutralem und basischem Bleikarbonat.

Emplastrum fuscum camphoratum, Mutterpflaster. Man erhitzt 30 Tl. fein gepulverte Mennige mit 60 Tl. gemeinem Olivenöl auf freiem Feuer unter beständigem Umrühren. Zuerst entweichen unter knatterndem Geräusch die geringen, in der Mennige enthaltenen Wassermengen. Das Gemisch nimmt nun eine immer dunkler werdende Farbe an; man setzt das Erhitzen fort, bis stechend riechende, bläuliche Dämpfe (von Akrolein) zu entweichen beginnen. Sobald dieser Punkt eintritt, nimmt man den Kessel vom Feuer. Es erfolgt dann trotz dieser Vorsicht eine stürmisch verlaufende Reaktion, und die Pflasterbildung ist vollendet. Dem noch heißen Pflaster setzt man 15 Tl. gelbes Wachs, schließlich eine Anreibung von 1 Tl. Kampfer mit 1 Tl. Olivenöl zu.

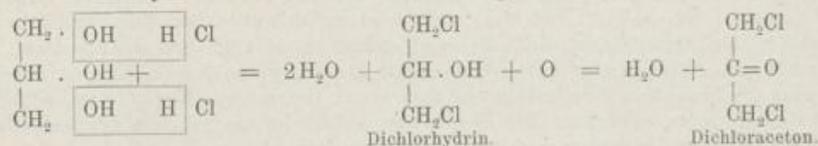
Die bei der Bildung dieses Pflasters sich abspielenden Vorgänge sind ziemlich verwickelt und keineswegs aufgeklärt. Vor allen Dingen ist zur Pflasterbildung Wasser notwendig. Dieses wird wahrscheinlich dadurch beschafft, daß ein Teil des Glycerins in Akrolein und Wasser zerfällt, und in der Tat enthalten auch die sich entwickelnden moschusartig und stechend riechenden Dämpfe Akrolein. Ferner enthält die Mennige Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Beide geben höchstwahrscheinlich Sauerstoff ab und verwandeln sich zum Teil in Bleisuboxyd Pb_2O , welches vielleicht die Ursache der schwarzen Färbung des Mutterpflasters ist. Bei längerem Liegen an der Luft wird das Pflaster immer heller, vielleicht, weil das darin enthaltene schwarze Bleisuboxyd sich wieder zu gelbem Bleioxyd oxydiert.

Ersetzen wir im Glycerin die drei OH-Gruppen durch Carboxylgruppen, so gelangen wir zu der dreibasischen Tricarballylsäure. Diese hat für uns insofern Bedeutung, als sich von ihr die praktisch wichtige Zitronensäure ableitet, welche als Oxytricarballylsäure aufgefaßt werden kann.

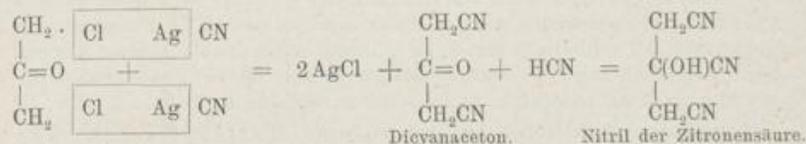


Oxytricarballylsäure, Zitronensäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, *Acidum citricum*, kommt in freiem Zustande im Saft der Zitronen, in den Johannisbeeren, Preiselbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Vogelbeeren, in der Kuhmilch vor. Da es gelang, die Zitronensäure synthetisch darzustellen, so ist damit ihre Konstitution aufgeklärt.

Synthese. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin entsteht Dichlorhydrin, welches bei der Oxydation in Dichloraceton übergeht.



Durch Behandeln mit Silbercyanid geht letzteres in Dicyanaceton über; läßt man auf dieses naszierende Blausäure einwirken, so entsteht das Nitril der Zitronensäure, welches durch Kochen mit Wasser in zitronensaures Ammon übergeht (s. S. 342).



Praktisch wird die Zitronensäure gegenwärtig noch aus dem Saft der Zitronen dargestellt, indem man denselben zur Abscheidung der in ihm enthaltenen Eiweißstoffe zunächst aufkocht und nach erfolgter Filtration in der Siedehitze mit Kreide neutralisiert. Der hierbei sich abscheidende unlösliche zitronensaure Kalk wird gesammelt, mit heißem Wasser (s. u.) gewaschen und in mit Blei gefütterten Bottichen durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom ausgeschiedenen Gips abfiltrierten Flüssigkeit kristallisiert die Zitronensäure in großen Kristallen aus, welche durch mehrfaches Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten werden.

Es ist Aussicht vorhanden, daß sich die Zitronensäure demnächst auf anderem Wege wird gewinnen lassen. Gewisse Schimmelpilze (*Citromyces glaber* und *C. Pfefferianus*) haben die Fähigkeit, Lösungen von Glykose (Traubenzucker) in Zitronensäure zu spalten.

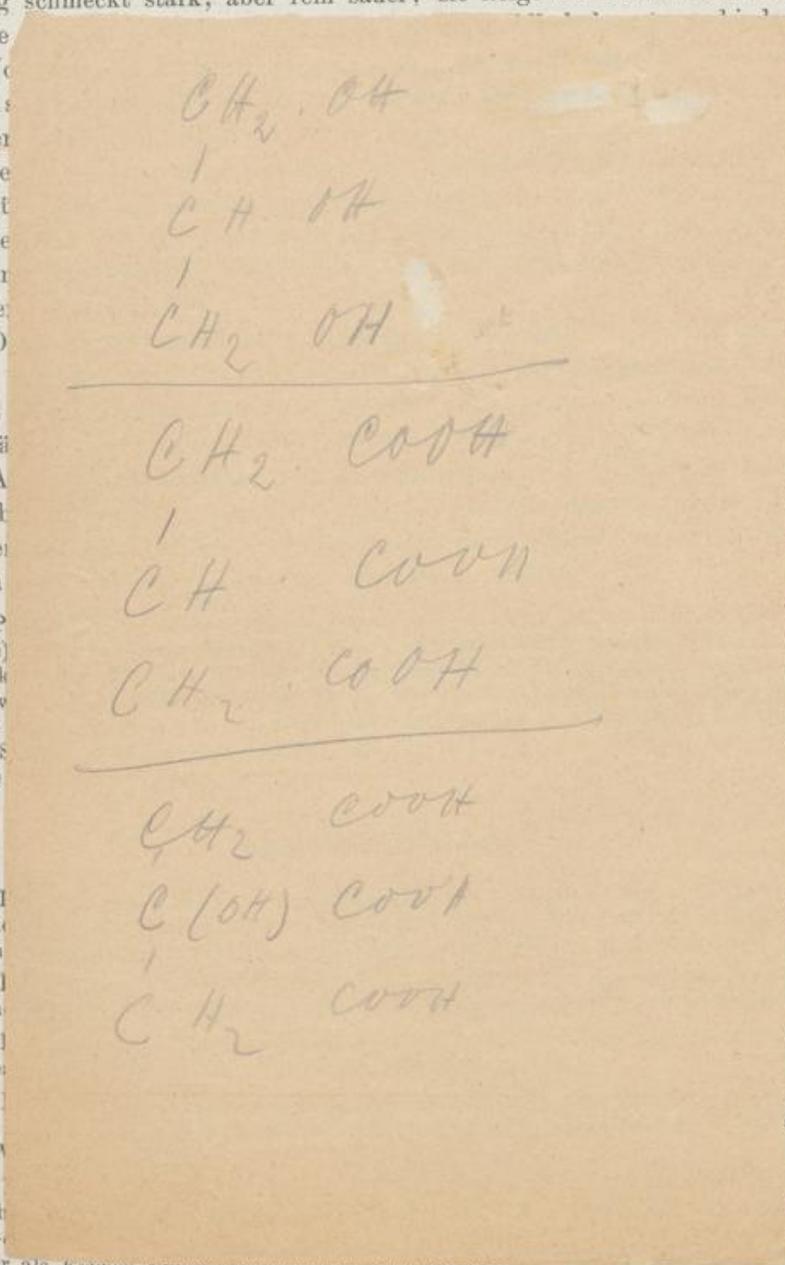
Die Zitronensäure kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser in großen rhombischen, farblosen und durchsichtigen Kristallen, die im wasserfreien

Zustände bei etwa 155° C. schmelzen. Die wasserhaltigen Kristalle sind an der Luft beständig, schwach erwärmt aber verwittern sie und zerfallen. Die wäßrige Lösung ist optisch inaktiv.

1 Tl. Zitronensäure löst sich in 0,54 Tl. Wasser oder in 1 Tl. Spiritus, auch in zirka 50 Tl. Aether. (Unterschied von Weinsäure.) Die wäßrige Lösung schmeckt stark, aber rein sauer; sie neigt zur Schimmelbildung; letztere

Vo
Weins
Wasser
Zitrone
die Fl
scheide
währen
Wasse
D
säure
liefert
consä
A
dieselb
jenige
Basen
P
säure)
moniak
säure v
- 1 g
einer S
säure

Zitron
halten
Zitron
weiße
buch
aus W
Ferrit
ferro-
früher als Ferrum citricum ammoniacum



n.
en
m
ne
bt
ch
ch
in
n-
on
a-
-hydrid
en,
ie-
ren
fel-
Am-
nen-
ei).
end
in-
von
ent-
aus
l-
ches
zwei-
siert
von
inum
elche

Zustände bei etwa 155° C. schmelzen. Die wasserhaltigen Kristalle sind an der Luft beständig, schwach erwärmt aber verwittern sie und zerfallen. Die wäßrige Lösung ist optisch inaktiv.

1 Tl. Zitronensäure löst sich in 0,54 Tl. Wasser oder in 1 Tl. Spiritus, auch in zirka 50 Tl. Aether. (Unterschied von Weinsäure.) Die wäßrige Lösung schmeckt stark, aber rein sauer; sie neigt zur Schimmelbildung; letztere kann man jedoch durch einen geringen Alkoholzusatz verhindern.

Von der ihr in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlichen Weinsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß ihr Kalksalz in heißem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Versetzt man daher eine Zitronensäurelösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion, so bleibt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur klar; beim Erhitzen jedoch scheidet sich zitronensaure Kalk als weißer Niederschlag aus, der sich während des Erkaltes wieder löst. — Auch ist ihr saures Kaliumsalz in Wasser leicht löslich.

Durch Reduktionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, wird die Zitronensäure zu Tricarbaldehydsäure reduziert; bei der trocknen Destillation liefert sie ein Gemenge von Itaconsäure, Zitraconsäure und Mesaconsäure. *4/4 fügen zu 100 g Zitronensäure, 4 g 175° Itaconsäure, 100 g Mesaconsäureanhydrid*

Als dreibasische Säure gibt sie natürlich auch 3 Reihen von Salzen, dieselben heißen Citrate; die wichtigsten sind die neutralen Salze. Diejenigen der Alkalien sind im allgemeinen leicht löslich, die von anderen Basen sich herleitenden schwerer löslich oder unlöslich.

Prüfung. Die 10%ige wäßrige Lösung werde durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) und durch Ammoniumoxalat (Kalk) nur sehr wenig getrübt. Die mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion abgestumpfte wäßrige Lösung von 5 g Zitronensäure werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt (Metalle, namentlich Blei). — 1 g Zitronensäure mit 10 ccm Schwefelsäure angerieben und im Probierrohr während einer Stunde im Wasserbade erwärmt, soll sich nur gelb, nicht braun färben (Weinsäure würde sich braun bis schwarz färben).

Salze der Zitronensäure.

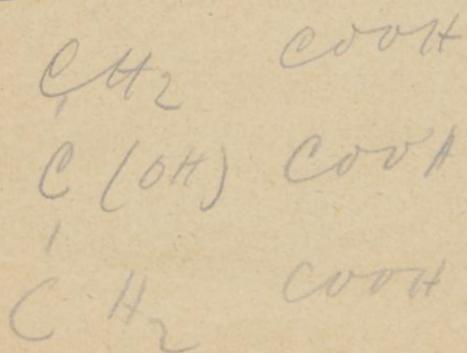
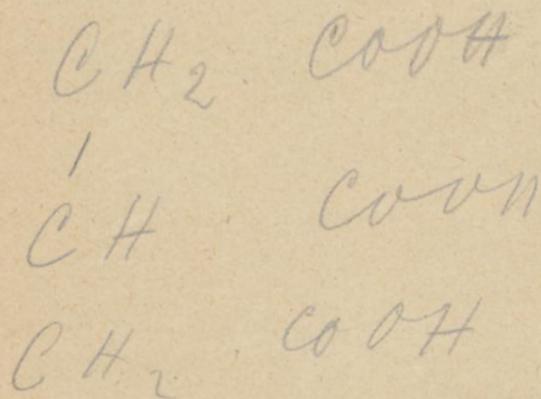
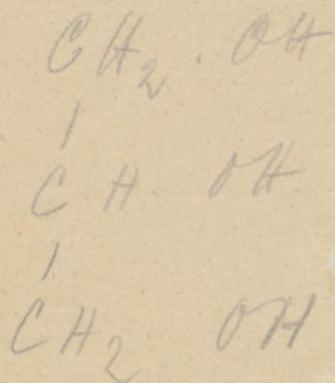
Das neutrale Natriumcitrat, $C_6H_7Na_3O_7$, entsteht durch Sättigen von Zitronensäure mit Natriumkarbonat oder -bikarbonat und ist in der *Potio Riveri* enthalten. Kristallisiert mit $5H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und hygroskopisch.

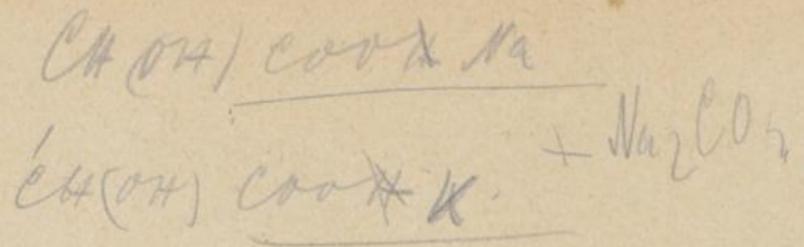
Das neutrale Kaliumcitrat, $C_6H_7K_3O_7$, entsteht in der gleichen Weise aus Zitronensäure und Kaliumkarbonat und ist ebenfalls leicht löslich und zerfließlich.

Das neutrale Calciumcitrat, $(C_6H_7O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, ein kristallinisches weißes Pulver, ist in kaltem Wasser löslicher als in heißem.

Das neutrale Magnesiumcitrat, $(C_6H_7O_7)_2Mg_3$, ist in dem von dem Arzneibuch rezipierten Präparat *Magnesium citricum effervesces* enthalten. Es kristallisiert aus Wasser mit $14H_2O$.

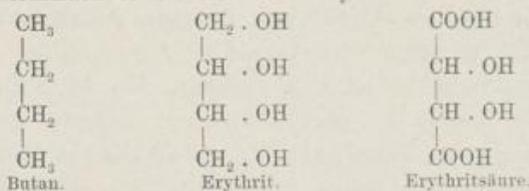
Das neutrale Ferricitrat, $C_6H_7O_7Fe + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Zitronensäure erhalten und bildet einen Bestandteil des *Chininum ferro-citricum*. Mit neutralem Ammonicitrat gibt es eine haltbare Verbindung, welche früher als *Ferrum citricum ammoniatum* officinell war.





Vier- bis sechswertige Verbindungen.

Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_6$, Phycit (Butantetrol). Dieser sich vom normalen Butan ableitende vierwertige Alkohol kommt in freiem Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. In Form von Verbindungen ist er namentlich in einigen Farneflechten und Algen, z. B. in *Rocella Montagnei* gefunden. Er kristallisiert in großen, weißen, quadratischen Kristallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und süßen Geschmack besitzen. Bei der Oxydation liefert er Erythritsäure.



Arabit, $C_5H_{11}(OH)_5$ (Pentanpentol), ein vom normalen Pentan sich ableitender fünfwertiger Alkohol, entsteht durch Reduktion der Zuckerart Arabinose. Kleine, farblose, süßschmeckende Nadeln. Isomer mit dem Arabit ist der fünfwertige Alkohol Adonit, im blühenden Kraute von *Adonis vernalis* enthalten.

Sechswertige, vom Hexan C_6H_{14} sich ableitende Alkohole der allgemeinen Formel $C_6H_{14}O_6$ sind mehrere bekannt. Die wichtigsten sind Mannit und Dulcitol.

Mannit $C_6H_{14}(OH)_6$ (Hexanhexol), bildet den Hauptbestandteil der *Manna*, des eingetrockneten Saftes von *Fraxinus Ornus*. Er entsteht ferner bei der sog. schleimigen Gärung verschiedener Zuckerarten und wird in der Regel bei der Milchsäuregärung in geringen Mengen gebildet (s. Milchsäure). Praktisch wird er gewonnen, indem man die natürliche *Manna*, welche etwa 30% Mannit enthält, mit Alkohol auskocht und das Filtrat zur Kristallisation bringt. Der Mannit kristallisiert in feinen glänzenden Nadeln oder in rhombischen Prismen. Schm. P. 166°. In Wasser und in heißem Alkohol ist er leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol, in Aether ist er unlöslich; die wäßrige Lösung schmeckt rein süß. Durch Oxydation liefert er zuerst Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$, dann Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$. Durch Reduktion geht er in normales Hexan über. Es folgt daraus, daß der Mannit ein Derivat des normalen Hexans ist.

Dulcitol, $C_6H_{14}(OH)_6$, ist mit dem Mannit isomer und kommt namentlich in der von Madagaskar stammenden Dulcitol-*Manna* vor, aus welcher er durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird. Er entsteht bei der Reduktion einiger Zuckerarten, z. B. der Laktose. Durch Oxydation wird er in die der Zuckersäure isomere Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$ verwandelt.

Sorbit, $C_6H_{14}(OH)_6$, ist ein in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) vorkommender sechswertiger Alkohol.

Im engsten Zusammenhange mit den erwähnten sechsatomigen Alkoholen steht eine Klasse von Körpern, welche wir mit dem Namen der Glykosen zusammenzufassen pflegen. Mit diesen stehen in engstem Zu-

sammenhänge die Gruppen des Rohrzuckers und der Zellulose. Alle drei genannten Gruppen umfaßt man mit dem gemeinsamen Namen der „Kohlehydrate“.

Kohlehydrate.

Unter diesem Namen versteht man eine Reihe von Verbindungen, meist mit 6 oder 12 Atomen Kohlenstoff, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis der Zusammensetzung des Wassers enthalten, welche also mit anderen Worten doppelt so viel Wasserstoffatome wie Sauerstoffatome enthalten. Zu ihnen gehören wichtige Naturprodukte, namentlich des pflanzlichen Stoffwechsels: die Zuckerarten, die Stärke und die Zellulose.

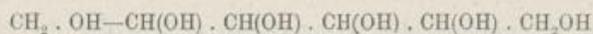
Man teilt sie ein in:

1. Monosaccharide, d. h. einfache Zuckerarten der Formel $C_6H_{12}O_6$.
2. Spaltbare Zuckerarten oder zuckerartige Polysaccharide der allgemeinen Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - xH_2O$.
3. Nicht zuckerartige Polysaccharide der Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - xH_2O$.

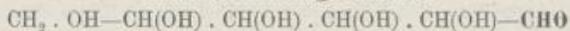
Die nähere Zusammensetzung der sub 1 und 2 angeführten Kohlehydrate ist in den letzten Jahren für die Mehrzahl derselben sichergestellt worden. Die einzelnen Glieder der Kohlehydratgruppe stehen zueinander in mannigfachen Beziehungen, zum Teil können sie ineinander übergeführt werden. Allen gemeinsam ist, daß sie beim Erhitzen in Kohlenstoff und in Wasser zerfallen. — Charakteristisch ist ferner für die Kohlehydrate, daß die löslichen derselben sich gegen das polarisierte Licht verschieden verhalten; einige lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts, einige nach links ab, einige sind auch optisch inaktiv. — Mit Phenylhydrazin geben namentlich die Glieder der sub 1 und 2 angeführten charakteristische Verbindungen.

$C_6H_{12}O_6$ Glykosen.	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzuckergruppe.	$C_6H_{10}O_5$ Zellulosegruppe.
Dextrose r^0	Rohrzucker r^0	Zellulose
Lävulose l^0	Milchzucker r^0	Stärke
Galaktose r^0	Maltose r^0	Dextrin r^0
Sorbin l^0	Trehalose r^0	Inulin
	Melitose	Glykogen
		Gummi, Bassorin

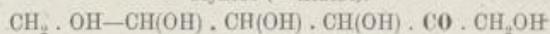
1. Monosaccharide, Glykosen, Hexosen, Gruppe des Traubenzuckers. Die Glieder dieser Gruppe haben die Formel $C_6H_{12}O_6$ und sind aufzufassen als die Aldehyde oder Ketone sechsatomiger Alkohole. Diejenigen mit Aldehydgruppen nennt man „Aldosen“, diejenigen mit Ketongruppen „Ketosen“.



Mannit (sechsatomiger Alkohol).



Glykose (= Aldose).



Fruchtzucker (= Ketose).

Mit Phenylhydrazin vereinigen sich die Glykosen zu „Osazonen“ genannten Verbindungen. Jede Zuckerart bildet ein besonderes Osazon, welches sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt meist ganz bestimmt charakterisiert. Durch geeignete Behandlung können aus den Osazonen die Zuckerarten wieder gewonnen werden. — Nur die Glykosen sind direkt vergärbar.

Versuch. Man versetzt eine warme, etwa 10%ige Lösung von Glykose (Traubenzucker) mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure. Das Gemisch färbt sich sofort gelb; beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung feiner Nadeln des Glykosazons $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Schmelzpunkt 205°C . (Phenylhydrazinprobe auf Harnzucker.)

allöst.

Glykose, Traubenzucker, Dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, kommt in vielen süßen Früchten, z. B. in den Weintrauben und Feigen, vor, und bildet einen Hauptbestandteil des Honigs. Im tierischen Organismus ist sie bei pathologischen Zuständen (*Diabetes mellitus*, Zuckerharnruhr) namentlich im Urin enthalten. Künstlich entsteht sie als Bestandteil des sog. Invertzuckers bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker. Fabrikmäßig wird sie durch Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (Stärkezucker).

50 Tl. Stärke werden in eine kochende Mischung von 100 Tl. Wasser und 5 Tl. Schwefelsäure eingetragen. Zunächst geht die Stärke in Dextrin über, welches durch weiteres Kochen in Dextrose übergeführt wird. Die Umwandlung ist beendet, wenn durch Alkohol aus der Lösung kein Dextrin mehr gefällt wird. Man neutralisiert nun die Schwefelsäure mit Calciumkarbonat, entfärbt die vom unlöslichen Gips getrennte Zuckerlösung mit Tierkohle und dampft sie im Vakuum ein. In den Handel gelangt der Stärkezucker entweder als dicker Sirup (Stärkesirup) oder in Form weißer Kristallkrusten (kristallisierter Stärkezucker oder Traubenzucker).

Kleine Mengen lassen sich zweckmäßig aus Honig gewinnen. Letzterer, im wesentlichen ein Gemenge von Dextrose und Lävulose, bildet in frischem Zustande einen dicken Sirup. Nach längerem Stehen scheidet er sich in einen flüssigen, nicht kristallisierenden Teil, die Lävulose, und in einen festen, körnigen, die Dextrose, welche durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt werden kann.

Aus Wasser kristallisiert der Traubenzucker mit 1 Mol. H_2O in undeutlichen, warzen- oder blumenkohlartigen Gebilden. Er ist etwa $2\frac{1}{2}$ mal weniger süß als der Rohrzucker. Seine aldehydartige Natur zeigt sich darin, daß er Fehlingsche Lösung, sowie Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit reduziert. Auf dieses Verhalten gründet sich der Nachweis des Traubenzuckers z. B. im Harn. Durch Oxydation geht er in Zuckersäure, schließlich in Oxalsäure über. Durch Reduktion wird er in

Mannit übergeführt. Der Traubenzucker ist direkt vergärbar und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r°).

Fruchtzucker, Lävulose, Fruktose, $C_6H_{12}O_6$, kommt mit Traubenzucker zusammen in vielen süßen Früchten vor und bildet den nicht fest werdenden Anteil des Honigs. Der durch Kochen von Rohrzuckerlösung mit verdünnter Säure erhaltene Invertzucker ist ein Gemenge gleicher Teile Dextrose und Lävulose. Um reine Lävulose darzustellen, versetzt man eine auf $0^\circ C$. abgekühlte Lösung von Invertzucker mit Kalkhydrat. Unter diesen Umständen fällt die Kalkverbindung der Lävulose unlöslich aus, während diejenige der Glykose (Dextrose) gelöst bleibt. Man verteilt die mit Eiswasser gewaschene Lävulosekalkverbindung in Wasser, zersetzt sie durch Einleiten von Kohlensäure und bringt die Lösung im Vakuum zur Trockne. Bei der Oxydation geht die Lävulose in Zuckersäure, schließlich in Oxalsäure über. Sie wirkt ebenso wie Dextrose auf Fehlingsche Lösung und auf Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit reduzierend und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab (l°). Ihr Drehungsvermögen ist stärker als das der Dextrose, so daß Gemische aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose linksdrehend wirken (daher der Name „Invertzucker“).

Lävulose wird neuerdings den Diabetikern zum Versüßen der Speisen und Getränke gereicht, weil diese Zuckerart von den Diabetikern besser ausgenutzt wird als Rohrzucker oder Glykose.

Invertzucker. Eine Lösung von Rohrzucker in Wasser wirkt gegenüber Fehlingscher Lösung nicht reduzierend und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab. Erhitzt man die Lösung aber mit kleinen Mengen Säure, so wird der Rohrzucker in ein aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose bestehendes Gemisch gespalten. Ein solches Gemisch reduziert die Fehlingsche Lösung und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links ab, weil das spez. Drehungsvermögen der Lävulose größer ist als dasjenige der Dextrose. (Die Drehung ist also umgekehrt worden! daher der Name Invertzucker!) Technisch wird der Invertzucker durch Erhitzen von Rohrzuckerlösung mit Kohlensäure unter Druck dargestellt.

Galaktose, $C_6H_{12}O_6$ (nicht mit Milchzucker zu verwechseln!), wird durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Fermente auf Milchzucker erhalten; nebenbei entsteht noch Dextrose.

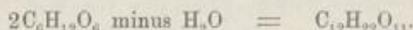


Galaktose ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose. Sie reduziert leicht Fehlingsche Lösung und geht bei der Oxydation in Schleimsäure über. Naszierender Wasserstoff führt sie in Dulzit über. Sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r°).

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, kommt in den Früchten von *Sorbus aucuparia* vor. Er reduziert Fehlingsche Lösung und dreht links (l°).

II. Rohrzuckergruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$. (Zuckerartige Polysaccharide.)

Die Glieder dieser Gruppe lassen sich als die extramolekularen Anhydride der vorigen auffassen.



Sie gehen unter Wasseraufnahme (beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei der Einwirkung gewisser Fermente) meist in Glieder der Glykosereihe über (Inversion oder Hydrolyse). — Direkt gärungsfähig sind sie nicht, sie können jedoch vergoren werden, nachdem sie durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren in Glykosen verwandelt worden sind.

1) Bienen:

Rohrzucker, *Saccharum*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Saccharose, kommt in geringen Mengen in allen süßen Früchten vor, namentlich aber ist er im Saft des Zuckerrohrs (von *Saccharum officinarum*) und der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) enthalten. Für Europa kommt nur die Zuckergewinnung aus Rüben in Betracht.

Die etwa 12–16% Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt. Neuerdings ist besonders das sog. Diffusionsverfahren in Aufnahme. Nach diesem werden die Rüben in feine „Schnitzel“ verwandelt, welche man einer methodischen Auslaugung in Diffusionsapparaten unterwirft. Es hat dies u. a. den Vorteil, daß die ausgelaugten Rübenschnitzel als Viehfutter guten Absatz finden. — Der so gewonnene Saft enthält neben Zucker noch in Wasser gelöste Eiweißstoffe, Farbstoffe, organische Säuren und mineralische Salze. Um diese Stoffe, welche auf die Zuckerlösung zersetzend einzuwirken im stande sind, zu entfernen, setzt man dem Rübensaft unter Erwärmen auf etwa 80° C. Kalkmilch zu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Hierdurch werden die Eiweißverbindungen zum Gerinnen gebracht, die freien organischen Säuren gebunden, die Farbstoffe und Eisen- und Magnesiumverbindungen zum Teil niedergeschlagen; ein Teil des Kalkes verbindet sich dabei mit dem Zucker zu dem in Wasser löslichen, nicht süß schmeckenden Zuckerkalk = Calciumsaccharat. Man läßt nun absetzen, zieht den klaren „geläuterten“ Saft ab und leitet Kohlensäure hinein. Dadurch wird das Calciumsaccharat zersetzt, es fällt Calciumkarbonat aus, während der Zucker in Lösung bleibt. Diese dünne Zuckerlösung wird nach dem Absetzen durch Filter von Tierkohle geleitet, in welchen ihr die färbenden Bestandteile, sowie unorganische Salze und Kalk entzogen werden. Der so erhaltene „Dünnsaft“ wird nun in großen Vakuumapparaten rasch bis zu einer gewissen Konzentration eingedampft und nun als „Dicksaft“ nochmals der Filtration durch Tierkohle unterworfen, um die färbenden Substanzen möglichst zu entfernen. Der so behandelte Dicksaft wird nun nochmals in Vakuumfannen konzentriert, bis er zu kristallisieren beginnt. Er scheidet sich nun in einen kristallisierenden Teil, die Moscowade, und in einen nicht kristallisierenden, braunen Sirup, die Melasse. — Die Moscowade wird in den Zuckerraffinerien durch nochmaliges Auflösen und Entfärben gereinigt und kommt dann entweder als Hutzucker, Würfelzucker oder Farin in den Handel.

Zur Gewinnung von Hutzucker bringt man die konzentrierte, halb erkaltete Zuckerlösung in die bekannten konischen Zuckerformen, welche mit der Spitze, an welcher sie ein kleines Loch haben, nach unten aufgestellt sind. Durch Umrühren verhindert man die Bildung größerer Kristalle. Der Hutzucker wird hierauf, um ihm die letzten Anteile von Melasse zu entziehen und ihm ein feineres Korn, d. h. größere Dichte zu geben, „gedeckt“, d. h. man gießt so oft konzentrierte reine Zuckerlösung auf, bis sie unten ungefärbt wieder abfließt. Schließlich gibt man dem Zuckerhut durch einen blauen Farbstoff (Ultramarin) einen schwach bläulichen Ton, dreht ihm

eine Spi
kristallis
wonnene
stallen.

Die
jedoch d
Kristalli
den sog
zu techn
Na
heißer
stronti
der Mut
wird nu
in Lösu

Na
sie der
Zuckers
Salzen
neue M
A
oder S
„Rum“

D
Prisma
1/3 TI
wäriq
lingsc
rechts

beim
die mi
Erhitz
rieche
Karan

von I
I
geht u
sacch
werde
Salze
Verb

schon
wirkt
Säur
vulos
Inve
möge

eine Spitze an und läßt ihn bei 25° C., zuletzt bei 50° C. trocknen. Der durch Umkristallisieren gereinigte Zucker heißt „Raffinade“, der in einer Operation gewonnene „Melis“. Unter „Kandis“ versteht man Zucker in besonders großen Kristallen.

Die Melasse enthält noch bedeutende Mengen kristallisierbaren Zuckers, welcher jedoch durch die in ihr enthaltenen unorganischen Salze (Kaliumverbindungen) am Kristallisieren verhindert wird. Bisweilen stellt man aus ihr durch Gärung Alkohol, den sog. „Melassespiritus“ dar, der jedoch seines üblen Geruches wegen sich nur zu technischen Zwecken eignet.

Nach dem Strontianverfahren wird die Melasse mit berechneten Mengen heißer Strontiumhydroxydlösung zusammengebracht. Es scheidet sich nunmehr Monostromiumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO + 5H_2O$ unlöslich ab. Man trennt dieses von der Mutterlauge, rührt es mit Wasser an und leitet Kohlensäure ein. Das Strontium wird nun als Strontiumkarbonat $SrCO_3$ unlöslich abgeschieden, während der Zucker in Lösung geht und durch Eindampfen der Lösung gewonnen wird.

Nach dem Osmoseverfahren löst man die Melasse in Wasser und unterwirft sie der Dialyse (Osmose). Die begleitenden Salze, welche die Kristallisation des Zuckers stören, diffundieren rascher als der Zucker selbst. Die von den begleitenden Salzen durch Dialyse (Osmose) befreite Zuckerlösung liefert also beim Eindampfen neue Mengen kristallisierten Zuckers.

Aus der Melasse des Zuckerrohrs, unter dem Namen *Sirupus hollandicus* oder *Sirupus communis* früher officinell, wird durch alkoholische Gärung der „Rum“ bereitet.

Der Rohrzucker kristallisiert in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen; beim Zerschlagen im Dunkeln leuchtet er. Er löst sich in etwa $\frac{1}{3}$ Th. Wasser, auch in Alkohol auf, in Aether ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung ist neutral, von rein süßem Geschmack, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r^0). Der Rohrzucker schmilzt bei etwa 160° C. und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, amorphen Masse (Gerstenzucker), die mit der Zeit wieder kristallinisch und daher undurchsichtig wird. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° C. geht er in eine dunkelbraune, eigentümlich riechende, nicht kristallisierbare Masse, in „Karamel“, über; wäßrige Karamellösungen werden unter dem Namen *Zuckercouleur* zum Färben von Bier, Likören etc. verwendet.

Mit Basen, namentlich mit den Oxyden der alkalischen Erdmetalle, geht der Rohrzucker *Saccharate* genannte Verbindungen ein, z. B. Kalksaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$. Dieselben sind zum Teil in Wasser löslich und werden aus ihren Lösungen durch Alkohol gefällt. Auch mit einigen Salzen, z. B. mit Kochsalz, vereinigt er sich zu schön kristallisierenden Verbindungen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl$.

Der Rohrzucker ist nicht direkt gärungsfähig, er besitzt auch, wie schon erwähnt wurde, reduzierende Eigenschaften nicht. Durch Einwirkung von Fermenten (Invertin) oder beim Kochen mit verdünnten Säuren geht er in ein Gemisch von gleichen Teilen Dextrose und Lävulose über. In dieser Weise durch Säuren veränderter Zucker heißt Invertzucker, weil er wegen des größeren spezifischen Drehungsvermögens der Lävulose links dreht. Der Invertzucker hat ebenso wie

Dextrose und Lävulose reduzierende Eigenschaften und ist auch direkt gärungsfähig.

Bei der Oxydation liefert der Rohrzucker als Endprodukt Oxalsäure.

Prüfung. Der Rohrzucker löse sich in einem halben Teil Wasser ohne irgend welchen Rückstand zu hinterlassen zu einem farblosen und geruchlosen Sirup auf, der sich mit Weingeist in jedem Verhältnis klar mischen läßt (Farbstoff, namentlich Ultramarin). Sowohl wäßrige wie spirituöse Zuckerlösungen sollen ohne Einfluß auf den Lackmusfarbstoff sein. Die wäßrige 5%ige Lösung werde durch Silbernitrat wie durch Baryumnitrat höchstens opalisierend getrübt. Der Zucker sei also fast frei von Chloriden und Sulfaten.

Ausgeschlossen vom pharmazeutischen Gebrauche ist gefärbter Zucker, da das meist zum Färben benutzte Ultramarin mit Säuren, schon mit sauren Fruchtsäften, Schwefelwasserstoff entwickelt.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, *Saccharum Lactis*, Laktose, kommt in einigen tierischen Flüssigkeiten, hauptsächlich in der Milch der Säugetiere vor.

Die Milch der Säugetiere besteht der Hauptsache nach aus etwa 85–88% Wasser, 3–4% Kasein, 4–6% Fett, 3–6% Milchzucker und 0,7% Mineralbestandteile. — Kasein und Milchzucker sind in der Milch in gelöstem Zustande enthalten, das Fett dagegen ist in Form kleiner Fettkügelchen emulsionsartig verteilt. — Wird der Milch das Fett durch Abrahmen entzogen und darauf das Kasein durch Lab abgeschieden, so erhält man eine grünlichgelbe Flüssigkeit, die „Molken“, welche neben Spuren von Fett und Kasein den Milchzucker und Mineralbestandteile in Lösung enthalten. Beim Verdampfen der Molken kristallisiert derselbe in Krusten heraus. Durch wiederholtes Umkristallisieren mit Tierkohle wird er in reinem Zustande erhalten und entweder in dicken Krusten oder in walzenförmigen Kristallmassen in den Handel gebracht.

Der Milchzucker bildet harte, weißliche Kristalle, die in 7 Tl. Wasser von 15° C. oder in gleichen Teilen siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung schmeckt nur wenig süß; sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r^0) und reduziert Fehlingsche Lösung sowie Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit. — Der Milchzucker ist nicht direkt gärungsfähig. Durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren wird er in Galaktose und in Dextrose gespalten, welche beide direkt gärungsfähig sind. Durch Oxydation geht er zunächst in Schleimsäure, schließlich in Oxalsäure über.

Seines hohen Preises wegen ist der Milchzucker mannigfachen Verfälschungen, namentlich mit Traubenzucker und Rohrzucker, ausgesetzt.

Prüfung. Werden 15 g Milchzucker mit 50 ccm verdünntem Weingeist $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, so darf das Filtrat beim Vermischen mit 1 Raumteil absolutem Alkohol sich nicht trüben (Dextrin) und beim Verdampfen nicht mehr als 0,04 g Rückstand hinterlassen. (Rohrzucker, Traubenzucker sind in verdünntem Weingeist reichlich löslich.)

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, Malzzucker, entsteht neben Dextrin durch Einwirkung von Malz oder Diastase auf Stärke und ist daher im Malzextrakt enthalten. Aus heißem Alkohol kristallisiert sie in feinen weißen Nadeln. Rechts drehend, (r^0) reduzierend, süß schmeckend.

Trehalose oder Mykose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt im Mutterkorn (*Secale cornutum*) und in der Trehala-Manna vor. Schmeckt süß und dreht rechts (r°).

III. Trisaccharide

Melitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, Raffinose, ist in der australischen Manna enthalten. Die wäßrige Lösung schmeckt schwach süß und dreht rechts (r°). Sie ist in kleinen Mengen auch in den Zuckerrüben enthalten, bleibt zunächst in der Melasse und kristallisiert später mit den Nachprodukten aus. Sie erhöht die Rechtsdrehung des Zuckers und heißt deshalb auch Pluszucker.

IV.

Zellulosegruppe $(C_6H_{10}O_5)_n$; nicht zuckerartige Polysaccharide. 2) Physsen

Die Glieder dieser Gruppe können ihrer empirischen Formel nach als die intramolekularen Anhydride der Glykosen aufgefaßt werden. $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$. Es ist übrigens wahrscheinlich, daß die wahren Formeln dieser Körper Multipla der Formel $C_6H_{10}O_5$, also $(C_6H_{10}O_5)_n$ sind, so daß die Glieder der Zellulosegruppe jedenfalls eine kompliziertere Zusammensetzung haben als diejenigen der Rohrzuckergruppe.

Zellulose, $C_6H_{10}O_5$, bildet den Hauptbestandteil aller pflanzlichen Zellmembranen, ist also der Hauptbestandteil des Holzes, der Baumwolle, des Flachses, Hanfes, Papiers. Reine Zellulose stellt man am besten dar, indem man Baumwolle nacheinander mit Natronlauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether auszieht. Durch diese Lösungsmittel werden die in dem Rohprodukt enthaltenen Fremdstoffe (organische Basen, Salze etc.) entfernt. — Reine Zellulose ist rein weiß und besitzt eine ganze Reihe schätzenswerter Eigenschaften. Sie ist z. B. sehr aufsaugungsfähig, worauf ihre Verwendung zu Filtrierpapier, zu Wundverbänden etc. zurückzuführen ist. Sie ist ferner in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, außerdem der Fäulnis nicht ausgesetzt. Alle diese Eigenschaften machen sie zu einem geradezu unentbehrlichen Material für die wichtigsten Lebensbedürfnisse (Kleidung). Chemisch charakterisiert sich die Zellulose durch ihre Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung (*Schweizersches Reagens*); beim Ansäuern der Lösung fällt die Zellulose wieder unverändert aus. Durch Jod wird sie nicht blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt sie große Mengen Oxalsäure. Beim trockenen Erhitzen der Zellulose resultieren die unter der trockenen Destillation des Holzes aufgeführten Produkte (s. S. 345). Kurze Zeit hindurch mit konz. Schwefelsäure behandelt, geht sie in Amyloid über, einen in Wasser löslichen Körper, der mit Jod violette Färbung gibt. Papier, welches durch kurze Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandelt ist, heißt Pergamentpapier. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure geht sie in Dextrin über.

Holzzellulose. Große Mengen Zellulose werden gegenwärtig aus Holz dargestellt. Das möglichst astfreie Holz wird zerkleinert und mit Calciumbisulfatlösung unter Druck gekocht, wobei die Holzsubstanz gelöst wird, während die Zellulose ungelöst zurückbleibt. Diese Sulfitzellulose ist nach dem Auswaschen mit Wasser so rein weiß, daß sie direkt weiter verarbeitet werden kann, z. B. zu Papier.

Das lediglich durch Zerkleinern (Schleifen) von Holz gewonnene Produkt, welches also keiner Kochoperation unterzogen worden ist, heißt „Holzschliff“.

Behandelt man Zellulose mit starker Salpetersäure oder mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, oder Schwefelsäure und Salpeter, so erhält man Salpetersäureester der Zellulose, denen fälschlich die Namen von Nitrozellulosen beigelegt werden. Je nach der Wahl der Agentien erhält man Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften, die alle das gemein haben, daß sie mit furchtbarer Kraft explodieren. Dinitrozellulose $C_6H_8(NO_3)_2O_3$ ist in Aether löslich und dient unter dem Namen „Kolloxylin“ zur Darstellung von Kollodium. Trinitrozellulose $C_6H_7(NO_3)_3O_2$ ist in Aether unlöslich und findet unter den Namen „Schießbaumwolle“ oder „Pyroxylin“ in der Sprengtechnik Verwendung.

Kollodium. 400 Tl. roher Salpetersäure werden mit 1000 Tl. roher Schwefelsäure in einem irdenen oder Porzellangefäß vorsichtig gemischt. Nachdem die Mischung auf 20° C. erkaltet ist, drückt man in dieselbe 55 Tl. gereinigter Baumwolle hinein und läßt das Ganze 24 Stunden lang bei $15-20^{\circ}$ C. stehen. Darauf bringt man die Mischung auf einen Trichter und überläßt sie 24 Stunden lang sich selbst, damit der Säureüberschuß abtropfen kann. Nach dieser Zeit wird die auf dem Trichter zurückgebliebene Kollodiumwolle in viel Wasser gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagiert, hierauf gepreßt und bei 25° C. getrocknet.

Die Darstellung ist womöglich in der warmen Jahreszeit vorzunehmen, um das Trocknen in der Sonnenwärme ausführen zu können, da dasselbe, in Trockenschränken vorgenommen, eine sehr gefährliche Operation ist. — Das erhaltene Produkt ist Kolloxylin oder Dinitrozellulose $C_6H_8(NO_3)_2O_3$.

Zur Darstellung von Kollodium löst man 2 Tl. Kolloxylin in einer Mischung von 42 Tl. Aether und 6 Tl. Alkohol durch Schütteln auf. Geringe Mengen höher nitrierter Verbindungen bleiben beim Absetzen ungelöst als Bodensatz zurück.

Das Kollodium hinterläßt beim Verdampfen ein sog. Kollodiumhäutchen, welches der Haut stark anhaftet. Es dient daher in der Medizin, um die Luft von Wunden oder Körperteilen abzuschließen. In größeren Mengen wird es in der Photographie, ferner zur Anfertigung der sog. Kollodiumballons benützt. Wie alle Aether enthaltenden Präparate ist auch das Kollodium sehr feuergefährlich und erfordert daher bei seiner Handhabung größte Vorsicht.

Pyroxylin wird durch Einwirkung höchst konz. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle erhalten und eignet sich seiner Unlöslichkeit in Aether wegen nicht zur Kollodiumbereitung. — Es wird, wie schon bemerkt, als Sprengmittel gebraucht, z. B. zur Füllung von Torpedos. Es ist übrigens eine sehr gefährliche Verbindung, da sie nicht bloß durch Druck und Schlag, sondern bisweilen sogar ohne jede äußere Veranlassung explodiert.

Rauchloses Pulver wird dargestellt, indem Pyroxylin und Pikrinsäure mit Hilfe gewisser Lösungsmittel, z. B. Kampfer, Naphthalin u. dergl., in eine homogene Masse verwandelt und in Blättchenform gebracht werden.

Stärke, $C_6H_{10}O_5$, ^{2, 10 65/2 + 2 1/2} *Amylum*, kommt, einige ganz niedrige Kryptogamen ausgenommen, in allen Pflanzen vor. Sie wird als das erste Assimilationsprodukt angesehen, welches die Pflanzen unter dem Einfluß von Licht und Luft in ihren chlorophyllhaltigen grünen Organen (Laubblättern) aus Kohlensäure und Wasser herstellen. Obgleich nun zweifellos die Stärke wesentlich in den grünen Lauborganen bereitet wird, so sind diese Teile der Pflanzen doch nicht die an Stärke reichsten, vielmehr findet die Aufspeicherung der Stärke namentlich statt in den Früchten und Samen (Getreidekörner, Kastanien), ferner im Mark (bei den Palmen), in vielen Wurzeln und Wurzelstöcken (z. B. den Kartoffelknollen und Wurzelstöcken von *Maranta*).

Die Stärke ist in den Zellen durchweg in geformtem Zustande, d. h. in Form charakteristisch ausgebildeter Stärkekörner vorhanden, welche in das Protoplasma eingebettet sind. Um die Stärke recht vollständig zu gewinnen, müssen die Zellmembranen zerrissen werden, damit das Wasser die erstere möglichst vollständig wegschwemmen kann. Form und Größe der einzelnen Stärkekörner sind bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden; in vielen Fällen sind Form und Größe der Stärkekörner für gewisse Pflanzen charakteristisch (z. B. die knöchelartigen Stärkekörner der Euphorbiazeen). Im allgemeinen sind die Stärkekörner rundlich oder mehr oder weniger oval. Unter dem Mikroskope zeigen sie meist mehr oder weniger deutliche Schichtung. Die einzelnen Schichten sind entweder konzentrisch oder um einen exzentrisch (d. h. um einen außerhalb des Zentrums) liegenden Punkt gruppiert. Die dunklen Streifen bestehen aus Zellulose und bilden ein Skelett, in welches die eigentliche Stärkesubstanz, die Granulose, eingebettet ist. Zur Gewinnung der Stärke kann jedes an Stärke reiche Pflanzenorgan herangezogen werden. So entstammt z. B. die Kartoffelstärke den Knollen der Kartoffel, die Weizenstärke den Körnern des Weizens, die Reisstärke den Reiskörnern, die Sagostärke dem Marke der Sagopalme, die Marantastärke den Wurzeln von *Maranta arundinacea*. Die Gewinnungsweise ist in allen Fällen die gleiche:

Die Stärke enthaltenden Rohmaterialien wie Kartoffeln, Weizen, Mais, Reis etc. werden durch Reiben, Mahlen oder Schroten zerkleinert, hierauf mit viel Wasser an-

gemengt und der Brei durch ein feines Haarsieb gerieben oder durch Heber rasch abgezogen. In dem abgezogenen Wasser ist die Stärke suspendiert und setzt sich nach einiger Zeit der Ruhe zu Boden. Geringe Mengen von Proteinsubstanzen (Eiweiß und Kleber), die ihr so noch beigemischt sind, entfernt man durch Gärung. Diese tritt ein, wenn man das Gemisch einige Tage sich selbst überläßt. Nach wiederholtem Dekantieren mit Wasser wird die Stärke auf Leinwandtüchern gesammelt, zentrifugiert und dann in dünnen Schichten bei nicht über 60° C. getrocknet.

Im reinen Zustande bildet die Stärke ein weißes, mehr oder weniger glänzendes Pulver ohne Geruch und Geschmack, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, überhaupt durch kaltes Wasser nicht verändert wird. Beim Erwärmen mit Wasser quillt die Stärke stark auf, und man erhält je nach der Menge des Wassers einen dünneren oder konsistenteren Schleim, welcher Stärkekleister genannt wird; derselbe enthält geringe Mengen von Stärke gelöst. — Wird Stärke der Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren ausgesetzt, so geht sie zunächst in Dextrin, dann in Maltose, schließlich in Glykose über. Umwandlung in Dextrin erfolgt auch beim bloßen Erhitzen der Stärke auf etwa 250° C. Auf letzteren Umstand ist die Tatsache zurückzuführen, daß die Rinden unseres Brotes reichlich Dextrin enthalten, welches denselben ihren Glanz und ihre klebenden Eigenschaften verleiht. Chemisch charakterisiert sich die Stärke dadurch, daß sie selbst in sehr geringen Mengen mit Jodlösung tiefblaue Färbung annimmt. Man benützt daher Stärkelösung als Reagens auf Jod und umgekehrt Jod als Reagens auf Stärke. Die dabei entstehende blaue Verbindung wird Jodstärke genannt. Die blaue Färbung ist nur in der Kälte beständig; beim Erhitzen verschwindet sie, stellt sich aber nach dem Erkalten wieder ein. Auch Reduktionsmittel, z. B. schweflige Säure, unterschwefligsaures Natrium, Zinnchlorür, verhindern das Eintreten der blauen Färbung. In Deutschland wird namentlich Weizenstärke und Kartoffelstärke, neuerdings auch Maisstärke, produziert. Erstere steht im Preise höher und wird besonders für Klebzwecke (Buchbinderkleister) und zum Steifen der Wäsche vorgezogen; sie ist auch von dem Arzneibuche aufgenommen. Die Kartoffelstärke wird besonders zur Herstellung von Backwaren (Puddings, Torten etc.) geschätzt, die Maisstärke wird vielfach der Weizenstärke substituiert.

Amylum Tritici, Weizenstärke, ist ein feines weißes Pulver, welches bei 150facher Vergrößerung aus fast kreisrunden Körnern zu bestehen scheint, von denen die einen klein, andere, aber weniger zahlreich vertretene, bedeutend größer sind. Andere Stärkemehlsorten werden mikroskopisch durch abweichende Form der einzelnen Körner erkannt. Kartoffelstärkekörner sind beispielsweise bedeutend größer und mehr oval. Der Aschengehalt der Stärke soll 1% nicht übersteigen, widrigenfalls mineralische Verunreinigungen vorliegen würden. Mit 50 Th. Wasser gekocht, gebe die Weizenstärke einen dünnen trüben Schleim, welcher weder Geruch noch Geschmack besitzt, auch Reagenzpapier nicht verändert. (Kartoffelstärkekleister besitzt eigentümlichen Geruch.)

Inulin, $C_6H_{10}O_5$, Alantstärkemehl, kommt in einigen Pflanzen, namentlich in den Wurzeln von *Inula Helenium* vor. Es ist in heißem Wasser ohne Kleisterbildung löslich und wird durch Alkohol kristallinisch gefällt. Durch Jod wird es nicht gefärbt.

Glykogen, $C_6H_{10}O_5$, Leberstärke, ist in den Lebern der Säugetiere, ferner im Pferdefleisch enthalten. Die wäßrige Lösung wird durch Jod braunrot gefärbt. Zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Dextrose.

Dextrinum, Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, Stärkegummi, soll in vielen Pflanzen, auch im Fleische der Herbivoren, z. B. im Pferdefleische, vorkommen. Es ist ein Umwandlungsprodukt der Stärke und entsteht aus dieser beim Erhitzen auf $200-250^{\circ} C.$, ferner bei der Einwirkung von Diastase oder verdünnten Säuren auf Stärke (s. vorher). Im Handel kommen mehr oder weniger reine, technisch dargestellte Dextrinsorten vor, welche je nach der verschiedenen Bereitungsweise verschiedene Namen führen. *Leiocom* oder *Leiogomme* ist durch einfaches Erhitzen von Kartoffelstärke erhaltenes Dextrin, *Gommeline* wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Stärke erhalten; beide Sorten enthalten noch unveränderte Stärke, geben also mit Jodlösung blaue Jodstärke.

Das Dextrin bildet hellgelbe, gummiartige Massen, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Die konz. wäßrige Lösung ist physikalisch dem Gummischleim ähnlich; sie hat rechts drehende (r°) Eigenschaften (daher der Name Dextrin, von *dexter* rechts). Durch Alkohol wird das Dextrin aus seiner wäßrigen Lösung gefällt. Jodlösung gibt mit reinem Dextrin nicht blaue Färbung, alkalische Kupferlösung (Fehlingsche Lösung) wird von reinem Dextrin nicht reduziert. Das Dextrin wird gegenwärtig in großen Quantitäten als Ersatz der Gummiarten verwendet, z. B. in der Seiden- und Kattundruckerei, in der Appretur, ferner zum Kleben, zum Verdicken von Farben, in der Papierfabrikation, in Buntpapier- und Tapetendruckereien und zu vielen anderen Gebrauchszwecken.

Medizinische Verwendung findet es namentlich zu chirurgischen Verbänden.

Versuch. Man erhitzt Weizenstärke oder Kartoffelstärke (100 g) in einem flachen Gefäß, z. B. in einem Eierkuchentiegel, unter beständigem Umrühren auf einem mäßigen offenen Feuer. Wenn die Stärke hellgelbe Färbung angenommen hat, ist sie zum größten Teile in Dextrin umgewandelt. — Die Köchin wandelt bei Herstellung der sog. Einbrennen Stärkemehl in Dextrin um.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter diesem Namen werden eine Reihe pflanzlicher Produkte zusammengefaßt, welche amorph und durchscheinend sind und mit Wasser zu einem klebrigen Schleim aufquellen, aus dem sie durch Alkohol wieder gefällt werden. Das wichtigste Gummi, das *Gummi arabicum*, ist das Calciumsalz der Arabinsäure $C_6H_{10}O_5$ und stammt von *Acacia mimosa* oder *A. Senegal* ab. Es löst sich im doppelten Gewicht Wasser vollkommen zu einem hellgelben Schleim auf, welcher von neutralem Bleiacetat nicht, von basischem Bleiacetat aber schon in großer Verdünnung stark getrübt wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid erstarrt der Gummischleim zu einer schwer löslichen, braunen, gelatinösen Masse. — Die hauptsächlichste Verfälschung des arabischen Gummi ist Dextrin.

Man erkennt dieses am besten an den stark rechts drehenden Eigenschaften der wäßrigen Lösung.

Das *Kirschgummi* enthält Metarabinsäure (Cerasin) $C_6H_{10}O_5$, die aus China stammende Pflanzengallerte *Agar-Agar* Pararabin (Gelose) $C_6H_{10}O_5$.

Bassorin, $C_6H_{10}O_5$, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandteil vieler Pflanzenschleime, z. B. des Traganthes, des Schleimes der Salepknollen, des Leinsamens, des Flohsamens, der Quittenkerne und anderer. Es unterscheidet sich von den Gummiarten dadurch, daß es in Wasser zwar stark aufquillt, sich aber nicht darin löst. — Das Kirschgummi ist ein Gemenge von Metarabinsäure und Bassorin; es quillt daher in Wasser nur auf.

Fäulnis und Gärung.

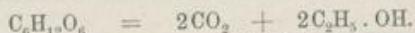
42+8
Fäulnis. Wenn ein organischer, eiweißartiger Körper an irgend einem Punkte eine Zersetzung erleidet, welche sich von diesem Punkte aus ohne äußeres Zutun nach und nach über seine ganze Masse verbreitet, so sagen wir „er fault“. Nur eine Anzahl solcher organischen Verbindungen, welche neben Stickstoff zugleich Schwefel enthalten, also hauptsächlich die unter den Namen der Eiweiß- oder Protein-substanzen zusammengefaßten, sind fäulnisfähig, die Summe der übrigen nicht. So ist das Faulen von Eiweißstoffen (Eiweiß, Fleisch etc.) eine bekannte Tatsache; Essigsäure, Alkohol, Zucker, Zellulose faulen dagegen nicht, sie enthalten eben weder Stickstoff noch Schwefel. Als Ursache der Fäulnis wird gegenwärtig angenommen, daß die stets in der Luft vorhandenen Keime mikroskopischer Organismen (Fäulnisbakterien) auf die fäulnisfähige Substanz gelangen und deren Zerfall durch ihre in manchen Fällen rapid schnelle Entwicklung veranlassen. Der bei jeder Fäulnis sich entwickelnde üble Geruch ist auf die Bildung flüchtiger schwefel- und phosphorhaltiger organischer Verbindungen zurückzuführen. — Indessen ist das Zustandekommen von Fäulnis an gewisse Voraussetzungen geknüpft. Vor allen Dingen ist die Gegenwart von Wasser unbedingt notwendig. Wasserfreie Eiweißkörper faulen nicht, weshalb man Eiweiß, Fleisch, Kasein in trockenem Zustand bringt (Konserven), um sie vor Fäulnis zu schützen. Ferner findet Fäulnis nur innerhalb gewisser Temperaturen, am günstigsten zwischen 20–35° C. statt; unterhalb 0° C. und oberhalb 100° C. tritt Fäulnis nicht ein. Darauf gründet sich beispielsweise die Konservierung von Fleisch und anderen Eiweißstoffen durch Kälte bzw. durch Erhitzen. Auch der Luftzutritt spielt eine gewisse Rolle. Hat nämlich der Sauerstoff zu einem faulenden Körper ungehinderten Zutritt, so verläuft der Fäulnisprozeß ungemein schnell, die betreffenden Verbindungen gehen allmählich in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak über; man nennt ihn dann Verwesung. Bei mangelndem Luftzutritt erfolgt die Fäulnis auf Kosten des Sauerstoffs der betreffenden organischen Substanzen, es bilden sich dabei Körper von höherem Kohlenstoffgehalt, man nennt diesen Prozeß „Vermoderung“. Als solche wird z. B. die Umwandlung des Holzes früherer Vegetationen in die fossilen Kohlen aufgefaßt.

20-35°
Heißverwesung
Gärung. Die nicht fäulnisfähigen Körper können ihrerseits klassifiziert werden in gärungsfähige und nichtgärungsfähige. Erstere sind solche, welche bei der Einwirkung eines Gärungserregers (Ferment, Enzym) in bestimmte, meist einfachere Körper gespalten werden. Zu ihnen gehören namentlich die Kohlehydrate, wie Zucker, Stärke und manche Alkohole. In der Regel ist das Gärungsprodukt einfacher zusammengesetzt als das vergorene Material, z. B. Alkohol C_2H_5OH einfacher als Zucker $C_6H_{12}O_6$, bisweilen jedoch führt die Gärung auch zu komplizierteren Verbindungen, wie dies das Entstehen der Buttersäure $C_4H_8O_2$ aus Milchsäure $C_3H_6O_3$ zeigt. Wir verstehen also unter Gärung einen Vorgang, bei welchem ein nicht fäulnisfähiger Körper durch Einwirkung eines Gärungserregers in bestimmte andere Verbindungen gespalten wird. Die die Gärung erregende Substanz wird Ferment genannt und ist entweder ein ungeformter Eiweißkörper (Enzym) oder ein organisiertes Wesen (Pilz). Eine und dieselbe gärungsfähige Substanz kann unter verschiedenen Bedingungen,

nämlich unter dem Einflusse verschiedener Fermente, sehr verschiedene Produkte liefern. Zucker kann Alkohol, aber auch Milchsäure oder Buttersäure geben. Je nach dem bei der Gärung resultierenden Hauptprodukt unterscheidet man alkoholische oder geistige Gärung, essigsäure, milchsaure, buttersäure, schleimige etc. Gärung. Am besten von allen ist die alkoholische Gärung untersucht.

Auf den günstigen Verlauf jeder Gärung sind folgende Punkte von Einfluß: Die zu vergärenden Flüssigkeiten dürfen nicht zu konzentriert sein. So vergärt z. B. eine dünne Zuckerlösung sehr leicht, während eine konzentrierte, wie *Sirupus simplex*, fast unbegrenzt haltbar ist. — Die Temperatur muß in gewissen Grenzen liegen. Im allgemeinen verlaufen alle Gärungen am günstigsten zwischen 15 und 35° C. Unter 0° C. und über 100° C. hört jede Gärung auf. Es beruht hierauf das Aufkochen gärender Sirupe. Von günstigem Einflusse auf die Gärung ist ferner die Anwesenheit sog. Nährstoffe, d. h. phosphorsaurer und Ammoniaksalze. — Schädlich beeinflusst bzw. aufgehoben wird die Gärung durch zu hohe Konzentration der zu vergärenden Substanzen, ferner durch zu niedrige oder zu hohe Temperaturen; endlich durch Anwesenheit gewisser Chemikalien. Zu diesen gehören Arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Chlorzink, Phenole, Salizylsäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Borsäure u. a. m.

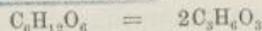
Alkoholische Gärung wird durch den Pilz *Saccharomyces cerevisiae* (d. h. die Hefe) veranlaßt. Bis vor wenigen Jahren wurde die alkoholische Gärung als ein Stoffwechselprozeß der Hefepilze aufgefaßt, d. h. man nahm an, die Hefepilze nehmen als Nahrung Zucker auf, während sie als Stoffwechselprodukte Alkohol und Kohlensäure ausschieden. Durch die Arbeiten von *Buchner* (1900) ist festgestellt worden, daß die Hefe ein ungeformtes Ferment (Enzym) ausscheidet, welches Zymase genannt wird, und daß diese Zymase die Umwandlung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol verursacht. Direkt gärunsfähig sind die Glykosen von der Formel $C_6H_{12}O_6$, von denen namentlich der Traubenzucker in Betracht kommt. Die Gärung verläuft nach der Gleichung



Zuckerarten der Rohrzuckergruppe, sowie die Glieder der Stärkegruppe sind nicht direkt vergärbare, sie müssen vielmehr vorher in Glykosen umgewandelt werden. Dies geschieht bei der Stärke meist durch Diastase, ein in keimender Gerste enthaltenes Ferment. Die Gärung findet am besten zwischen 15 und 20° C. statt. Durch Anwesenheit anderer Pilzarten werden als Nebenprodukte die Fuselöle gebildet.

Essigsäuregärung. Dünne alkoholische Flüssigkeiten werden durch den Pilz *Bacillus aceticus* in Essigsäurelösungen umgewandelt. Die Gärung erfolgt am besten zwischen 20—25° C. Sollen zucker- oder stärkehaltende Materialien auf Essigsäure verarbeitet werden, so muß der Essigsäuregärung die alkoholische Gärung vorausgehen. — Bei längerem Zutritt von Luft zu dünnen Essigsäurelösungen treten in diesen die sog. Essigälchen, *Anguilulae Aceti*, als Trübung auf. Dieselben verbrauchen Essigsäure und vermindern den Gehalt der Lösungen. — Zusatz von Alkohol oder Erwärmen auf 80° C. macht ihrem Dasein ein Ende.

Milchsäuregärung findet unter dem Einfluß eines stäbchenförmigen Fermentes *Bacillus Acidi lactici*, namentlich bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen (Kasein) statt. Die Glykosen vergären direkt zu Milchsäure, die



Glieder der Rohrzuckergruppe müssen vorher (durch Weinsäure) in Glykosen übergeführt werden. Die Gärung verläuft am besten zwischen 30 und 35° C., Bedingung ist, daß die Flüssigkeit bis zu Ende schwach alkalisch gehalten wird (durch ZnO , $NaHCO_3$), da sonst Buttersäuregärung eintritt. 30°-35°
(alkalisch)

Buttersäuregärung entsteht leicht aus Milchsäuregärung, wenn die bei dieser gebildete Milchsäure nicht durch Alkalien (ZnO , $NaHCO_3$) gebunden wird. Sie wird durch ein vom Milchsäureferment verschiedenes, gleichfalls stäbchenförmiges Ferment, *Bacillus butyricus*, bedingt und verläuft am besten zwischen 40 und 50° C. 40°-50°
(frisch)

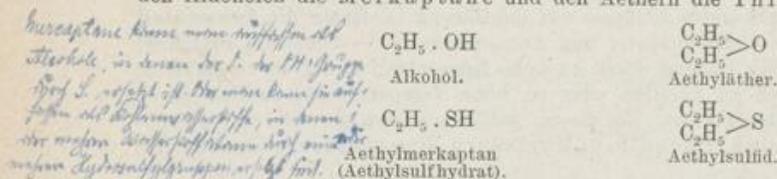
Schleimige Gärung. Traubenzucker wird durch diese Gärung in Mannit, Milchsäure und eine ungemein schleimige Substanz verwandelt. Diese Gärung wird

bedingt durch die Tätigkeit des Pilzes *Bacterium gelatinogenum* seu *gummosum*. Digitalis-Infusa, ferner dünne Zuckerlösungen, namentlich Limonaden (*Limonade purgative* u. a.) werden bisweilen Opfer dieser Gärung und bilden dann eine kaum aus den Gefäßen fließende Gallerte, welche sich in meterlange Fäden ziehen läßt.

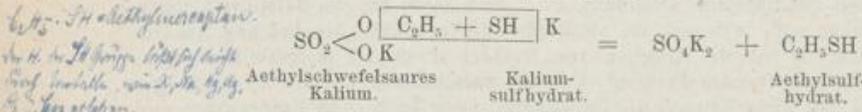
B. 35

Schwefelverbindungen.

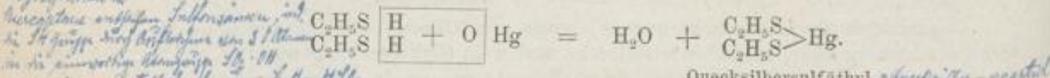
Geradeso wie in der unorganischen Chemie den Oxyden und Hydroxyden der Metalle Sulfide und Sulphydrate entsprechen, so entsprechen in der organischen Chemie den Alkoholen die Merkaptane und den Aethern die Thioäther.



Merkaptane, Alkylsulphydrate erhält man praktisch durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulphydrat, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{KHS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SK} + \text{H}_2\text{S}$



Die Merkaptane sind farblose, knoblauchartig, meist widerlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Ihren Namen (von *mercurium captans*) haben sie daher erhalten, daß sie sich mit Quecksilberoxyd zu kristallisierenden Verbindungen vereinigen.



Methylmerkaptan, $\text{CH}_3 \cdot \text{SH}$, farblose, bei 20° C. siedende Flüssigkeit.
Aethylmerkaptan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$, farblose, bei 36° C. siedende Flüssigkeit.

Thioäther, Alkylsulfide, entstehen durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid
 $2[\text{SO}_2\text{K} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5] + \text{K}_2\text{S} = 2\text{SO}_4\text{K}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$
Aethylschwefelsaures Kalium. Aethylsulfid.

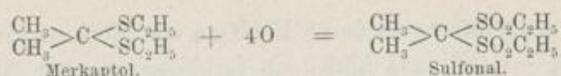
Es sind farblose, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, in Wasser unlöslich, welche sich mit Quecksilberoxyd nicht verbinden.

Sulfonatum, Sulfonal, Diäthylsulfondimethylmethan.

Mischt man Aceton mit Aethylmerkaptan und sättigt diese Lösung mit Salzsäuregas, so entsteht unter Abspaltung von Wasser eine Merkaptol genannte Verbindung.



Oxydiert man das Merkaptol mit Kaliumpermanganat, so schieben sich zwischen die Schwefelatome und die Aethylgruppen je 2 Sauerstoffatome ein. Man erhält die „Diäthylsulfondimethylmethan“ oder „Sulfonal“ genannte Verbindung,



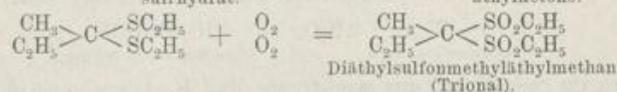
welche durch Umkristallisieren aus Wasser rein dargestellt werden kann.

Farblose, geruchlose und geschmacklose Kristalle, beim Erhitzen völlig flüchtig, in 500 Tl. kaltem oder 15 Tl. siedendem Wasser, ferner in 65 Tl. kaltem oder 2 Tl. siedendem Weingeist, ebenso in 135 Tl. Aether löslich. Die Lösungen sind neutral. Schmelzpunkt 125 bis 126° C. — Wird 0,1g Sulfonal im Probierrohre mit gepulverter Holzkohle erhitzt, so tritt der widerliche Geruch nach Merkaptan auf. *die Gerüche in der Fäulnisbildung im Körper - geläutert - Fäulnisbildung*

Prüfung. Beim Auflösen in siedendem Wasser darf sich kein Geruch zeigen (Merkaptan, Merkaptol). — Die nach dem Erkalten filtrierte Lösung darf weder durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden. — 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf durch 10 ccm der nach dem Erkalten filtrierten Lösung nicht sofort entfärbt werden. (Merkaptol und andere fremdartige organische Verunreinigungen, da Sulfonal gegen Kaliumpermanganat indifferent ist.)

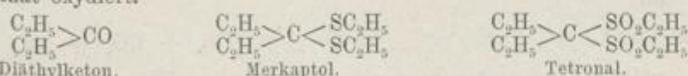
Aufbewahrung. Vorsichtig; Gebrauch als Schlafmittel.

Methylsulfonal, Diäthylsulfonmethyläthylmethan, Trional, wird erhalten, wenn man Aethylsulphydrat (Aethylmerkaptan) mit Methyläthylketon kondensiert und das entstehende Merkaptol durch Kaliumpermanganat oxydiert.



Farblose Kristalltafeln, in 320 Tl. Wasser löslich, bei 76° C. schmelzend. Als Hypnotikum wie Sulfonal gebraucht.

Tetronal, Diäthylsulfondiäthylmethan, Tetronal. Diäthylketon wird mit Aethylmerkaptan kondensiert und das entstandene Merkaptol mit Kaliumpermanganat oxydiert.



Farblose Kristalltafeln, in 450 Tl. Wasser löslich, bei 85° C. schmelzend. Als Schlafmittel im Gebrauch.

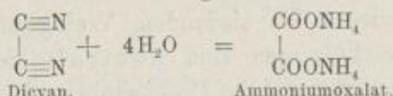
Vom Methan können wir eine Anzahl von Verbindungen ableiten, für die sich bei den anderen Kohlenwasserstoffen Analoga nicht finden, nämlich die Cyanverbindungen und die Derivate der Kohlensäure. Dieselben sollen daher ihren Platz hier finden.

Cyanverbindungen. *B 10*

Dicyan, C_2N_2 , freies Cyan; $\text{CN}-\text{CN}$. Die Cyangruppe $-\text{C}\equiv\text{N}$ ist als solche in freiem Zustande nicht existenzfähig. Durch Aneinanderlagerung zweier Cyangruppen dagegen entsteht das freie Cyan $\text{C}\equiv\text{N}$



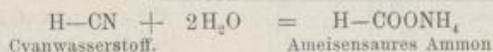
Dasselbe wird am einfachsten durch Erhitzen von Mercuricyanid gewonnen $\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{Hg} + (\text{CN})_2$ und bildet ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruche mit höchst giftigen Eigenschaften. Durch einen Druck von vier Atmosphären wird es zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei -35°C . erstarrt. Beim Kochen mit Wasser geht es in Oxalsäure über und ist



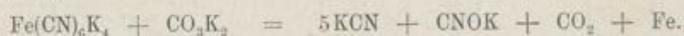
daher als Nitril der Oxalsäure aufzufassen. Umgekehrt kann es auch durch Destillation von Ammoniumoxalat mit Phosphorsäureanhydrid, welches hier einfach Wasser entziehend wirkt, gewonnen werden.



Cyanwasserstoff, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, *Acidum hydrocyanicum*, Blausäure, wurde im unorganischen Teil besprochen. Sie wird praktisch dargestellt durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure. In wasserfreiem Zustande bildet sie eine farblose, stark nach bitterem Mandelöl riechende Flüssigkeit von furchtbar giftigen Eigenschaften. Unter Aufnahme von Wasser wandelt sie sich in ameisensaures Ammon um; sie kann daher als Nitril der Ameisensäure aufgefaßt werden.



Von ihren Salzen ist das wichtigste das Kaliumcyanid oder Cyankalium KCN. In reinem Zustande wird es durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kaliumhydroxyd erhalten; technisch stellt man es durch Glühen eines Gemenges von trockenem, gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche dar.



Man entfernt das abgeschiedene, feinverteilte Eisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch porösen Ton und erhält ein durch etwas cyansaures Kalium verunreinigtes Cyankalium.

Das Kaliumcyanid ist ein weißes Salz. In Wasser ist es leicht, in Alkohol kaum löslich. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird es unter Abscheidung von Blausäure zersetzt, besitzt daher stets deren eigentümlichen Geruch. In Bezug auf Giftigkeit ist es der Blausäure etwa gleich.

In der Technik dient es namentlich zu galvanischen Operationen, da es die Eigenschaft hat, mit sonst unlöslichen Metallecyaniden lösliche Doppelverbindungen zu bilden (s. S. 212). Es wird ferner als Reduktionsmittel benützt, da es beim Schmelzen mit den Oxyden der Schwermetalle diesen Sauerstoff entzieht und selbst in cyansaures Kalium übergeht.

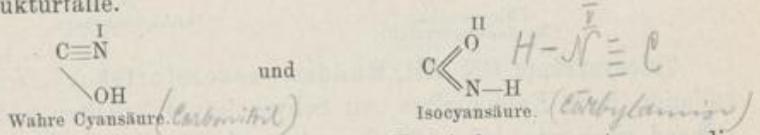


CH₃CN *CO₂N≡C*
Nitrile in Nitrile (-N≡C)

Die Ester der Cyanwasserstoffsäure haben wir schon unter dem Namen der Säurenitrile oder Cyanide besprochen, z. B. den Methylester CH₃CN als Acetonitril kennen gelernt (s. S. 361).

Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Der empirischen Formel CNOH für die Cyansäure entsprechen zwei mögliche Strukturfälle.



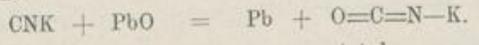
Die nach Formel I zusammengesetzte Verbindung nennt man die wahre Cyansäure, die der Formel II entsprechende Isocyansäure, es ist jedoch noch nicht gewiß, von welcher Formel sich die gewöhnlichen Derivate der Cyansäure ableiten.

Cyansäure, H—O—C≡N, entsteht durch Destillation der polymeren Cyanursäure C₃N₃O₃H₃ und bildet eine farblose, wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, die nur unter 0° C. beständig ist. Ueber 0° C. geht sie, bisweilen unter explosionsartigem Aufkochen, in eine weiße undurchsichtige Masse — in Cyamelid über. Mit Metallhydroxyden bildet sie Salze — Cyanate — es ist jedoch noch nicht erwiesen, ob dieselben mit den gewöhnlichen cyansauren Salzen identisch sind. Die Ester der wahren Cyansäure heißen Cyanätholine. Nur der Aethylester ist gegenwärtig näher untersucht, und zwar angeblich durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyanchlorid erhalten worden.

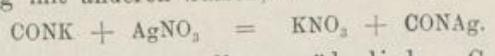


Isocyansäure, O=C=N—H, ist in freiem Zustande bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Man nimmt dagegen an, daß die bekannten oder sog. gewöhnlichen cyansauren Salze sich von dieser Säure ableiten.

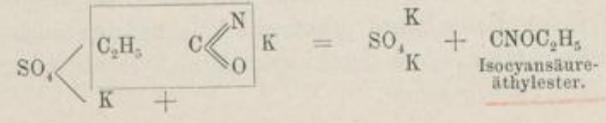
Kaliumisocyanat O=C=N—K wird durch Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder besser mit leicht reduzierbaren Metalloxyden z. B. Bleioxyd, erhalten.



Die übrigen Salze der Isocyansäure entstehen aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit anderen Salzen, z. B.



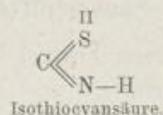
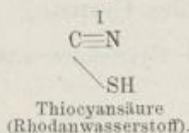
Die Ester der Isocyansäure, die gewöhnlichen Cyansäureester, werden durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit cyansaurem Kalium erhalten, z. B.



§. 12

Schwefelverbindungen des Cyans.

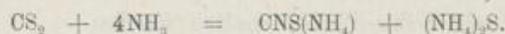
Ebenso wie bei der Cyansäure, so sind auch nach der empirischen Formel bei der Thiocyansäure CNSH zwei Strukturfälle möglich.



Thiocyansäure CN.SH, Rhodanwasserstoffsäure, wird durch Destillation ihres Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten und bildet eine stehend riechende, bei -12° C. erstarrende Flüssigkeit. Die Säure selbst, sowie ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen intensiv rot.

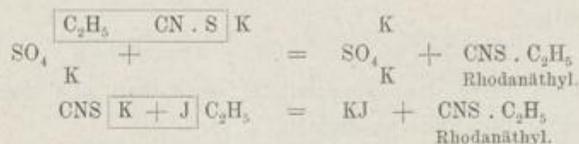
Thiocyansaures Kalium, CNSK, Rhodankalium, *Kalium sulfocyanatum*, wird durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalze mit Pottasche und Schwefel erhalten. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert und mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert das Salz in langen, farblosen, leicht zerfließlichen Prismen. Wichtiges Reagens auf Eisenoxydsalze!

Thiocyansaures Ammonium, CNSNH₄, Rhodanammonium, entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium (Nachweis der Blausäure). Technisch wird es dargestellt durch Einleiten von wasserfreiem Ammoniak in ein Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff.



Es kristallisiert in farblosen großen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 170° C. geht es in den isomeren Thioharnstoff über.

Die Ester der wahren Thiocyansäure entstehen beim Destillieren der ätherschwefelsauren Alkalisalze mit Rhodankalium oder durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Rhodankalium.

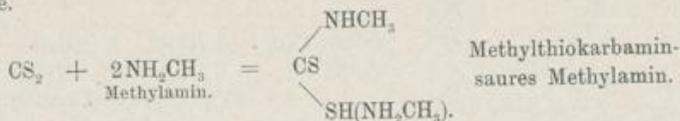


Sie werden Rhodanester genannt und sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von lauchartigem Geruch.

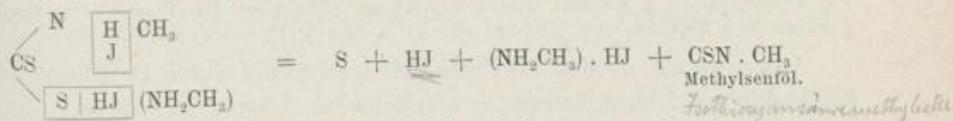
Isothiocyansäure, CS.NH, ist in freiem Zustande unbekannt; auch sich von ihr ableitende Salze sind nicht mit Sicherheit bekannt. Dagegen besitzen die Ester dieser Säure praktische Wichtigkeit; nach ihrem wichtigsten Repräsentanten, dem Isothiocyansäureallylester oder Allylsenföle, werden die Senföle genannt.

Allgemeine Bildungsweisen der Senföle.

Mischt man Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen in alkoholischer Lösung, so erhält man nach dem Abdampfen Aminsalze der Methyl-, Aethyl- etc. Thiokarbaminsäure.



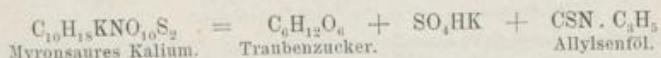
Fügt man zur alkoholischen Lösung dieser Salze alkoholische Jodlösung hinzu, so wird das Jod entfärbt, es findet unter Schwefelabscheidung Bildung von Senfölen statt; beim Destillieren gehen dieselben mit dem Alkohol zusammen über.



Die Senföle sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Sie können ohne Zersetzung destilliert werden.

Butylsenföl, $CSN-CH \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, und zwar das vom sekundären Butyl-*C₄H₉-Ester* alkohol $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH.OH$ sich ableitende obiger Formel ist in dem ätherischen Oele von *Cochlearia officinalis* enthalten und auch künstlich dargestellt worden.

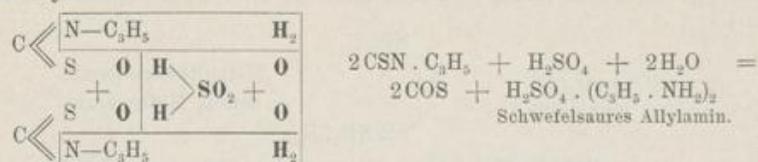
Allylsenföl, $CSN \cdot C_3H_5$, *Oleum Sinapis*, ist das wichtigste aller *Glycerid: myrosinische (Senföle)* Senföle. Es ist im schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) in Form einer glykosidartigen Verbindung, des myronsauren Kaliums, enthalten. Gleichzeitig kommt im Senfsamen ein eiweißartiges Ferment, das Myrosin, vor. *Ferment: Myrosin* In trockenem Zustande bleiben beide Körper ohne Einwirkung aufeinander. Bei Gegenwart von Wasser aber spaltet das Myrosin das myronsaure Kalium in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl



Zur Darstellung werden die gequetschten Samen des schwarzen Senfes mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt und dieser nach etwa 12stündigem Stehen der Destillation unterworfen. Das Senföl, welches spezifisch schwerer als Wasser ist, wird durch einen Scheidetrichter von diesem getrennt, mit Calciumchlorid entwässert und nochmals rektifiziert. Es ist ein gelbliches, sehr scharf riechendes Oel von 1,018—1,025 spez. Gewicht. — Wird es der fraktionierten Destillation unterworfen, so sollen die zuerst übergehenden Anteile das oben angeführte spez. Gewicht besitzen, auch soll es zwischen 148 und 152° C. sieden, andernfalls liegen Zusätze von Alkohol oder Schwefelkohlenstoff vor.

Prüfung. Werden unter guter Abkühlung 6 g reine Schwefelsäure zu 3 g Senföl allmählich und unter Umschütteln zugesetzt, so soll Schwefligsäuregas entweichen und eine hellgelbe klare Mischung hinterbleiben, welche allmählich zähflüssig, bisweilen

kristallinisch wird und den scharfen Senfölggeruch nicht mehr besitzt. Bei dieser Reaktion bildet sich neben SO_2 noch Kohlenoxysulfid COS und Allylamin; letzteres verbindet sich mit der überschüssigen Schwefelsäure zu kristallinischem schwefelsaurem Allylamin.



Mit 5 Raumteilen Weingeist verdünntes Senföl werde durch Zutropfen von Eisenchloridlösung nicht verändert (Blaufärbung = Karbolsäure). — Dampft man 3 g Senföl mit 3 g Alkohol und 6 g Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade ein, so scheiden sich Kristalle von Thiosinamin = Allylthioharnstoff ab.

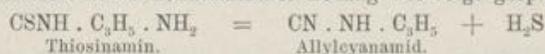
Gegenwärtig werden erhebliche Mengen Senföl durch Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung gewonnen.



Da wir das Rhodankalium als das Salz der normalen Thiocyanäure betrachten, so muß angenommen werden, daß bei dieser Reaktion eine molekulare Umlagerung der normalen Thiocyanäure in die Isothiocyanäure stattfindet. Das so dargestellte Senföl ist mit dem aus Senfsamen erhaltenen vollkommen identisch, wenigstens sind bisher unterscheidende Merkmale nicht gefunden worden. Nach dem Wortlaut des Arzneibuches ist indessen zum pharmazeutischen Gebrauche nur das aus Senfsamen destillierte zulässig.

In der Handierung mit Senföl ist die größte Vorsicht am Platze, da dieser Körper außerordentlich reizend auf die Schleimhäute wirkt. Senföldämpfe sind namentlich für die Lungen außerordentlich schädlich.

Läßt man auf Senföl Ammoniak einwirken, so entsteht Thiosinamin. Dieses wird durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung wie folgt gespalten:

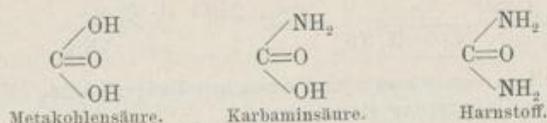


Der entstandene Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem vorhandenen Silbersalz zu unlöslichem Silbersulfid Ag_2S . — Läßt man also diese Reaktion vor sich geben mit einer bekannten Menge Silbernitrat und bestimmt man die noch unveränderte Menge Silbernitrat, so kann man hieraus auf die vorhandene Menge Senföl schließen. Darauf beruht die maßanalytische Bestimmung des Senföls nach dem Arzneibuche. Siehe Maßanalyse.

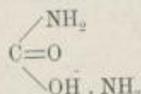
Derivate der Kohlensäure.

Das dem Kohlensäureanhydrid CO_2 entsprechende Hydrat CO_3H_2 , die Metakohlensäure, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber lernten wir eine Reihe von Salzen, Karbonate, kennen, welche von dieser Säure abgeleitet werden konnten. Dieselben fanden im unorganischen Teile dieses Buches ihre Erledigung. Es gibt nun eine Anzahl von unzweifelhaft organischen Verbindungen, welche sich in einfacher Weise von der Metakohlensäure ableiten lassen.

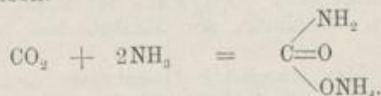
Ersetzen wir eine Hydroxylgruppe der Kohlensäure mit dem einwertigen Amidrest NH_2 oder beide Hydroxylgruppen durch zwei Amidreste, so gelangen wir im ersten Falle zur Karbaminsäure, im zweiten Falle zum Karbamid oder Harnstoff.



Karbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Dagegen kennt man sowohl Salze als auch Ester, welche sich von ihr ableiten. Das wichtigste Salz dieser Säure, das karbaminsaure Ammon,

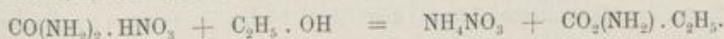


ist ein wesentlicher Bestandteil des käuflichen Ammoniumcarbonates. Es entsteht durch direkte Vereinigung von gasförmiger Kohlensäure mit gasförmigem Ammoniak und bildet weiße, leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfallende Massen.



Die Ester der Karbaminsäure werden Urethane genannt.

Urethanum, Urethan, Karbaminsäureäthylester, $\text{CO}_2(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit Aethylalkohol im geschlossenen Rohre auf $120-130^\circ \text{C}$:



Farblose Kristalle, bei $47-50^\circ \text{C}$. schmelzend, zwischen $170-180^\circ \text{C}$. ohne Zersetzung siedend, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Als Schlafmittel empfohlen.

Harnstoff, Carbamid, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ **Urea**, ist ein Produkt des tierischen Stoffwechsels und im Harn fast aller Tiere, namentlich der fleischfressenden Säugetiere, enthalten. Er ist außerdem gefunden worden im Blut, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Schweiß und in anderen tierischen Sekreten und Exkreten. Die durch den Harn gesunder Menschen während 24 Stunden ausgeschiedene Harnstoffmenge beträgt durchschnittlich etwa 20—30 g. Besonders reich an Harnstoff ist der Urin der Hunde; derselbe erstarrt auf Zusatz von konz. Salpetersäure meist augenblicklich zu einem Kristallmagma von salpetersaurem Harnstoff.

Der Harnstoff hat Anspruch auf den Namen eines klassischen Körpers. Er war die erste organische Verbindung, welche — von *Wöhler* 1828 — aus unorganischen Materialien dargestellt wurde.

Unter dem Mikroskope zeigt sie die sog. „Wetzsteinform“. Die einzelnen Kristalle sind durch mitgerissenen Farbstoff gelb bis rötlich gefärbt.

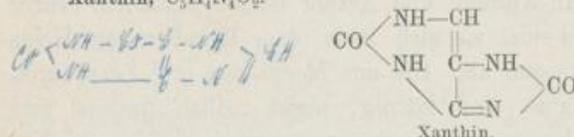
Die Salze der Harnsäure heißen „Urate“. Als zweibasische Säure bildet die Harnsäure saure und neutrale Salze, die bekannteren von diesen sind die sauren Salze.

Saures harnsaures Ammon, $C_5H_5(NH_4)N_4O_3$, saures Ammoniumurat, scheidet sich aus menschlichem Harn als Sediment aus und kristallisiert in der sog. „Stechapfelform“.

Saures harnsaures Natrium, $C_5H_5NaN_4O_3$, saures Natriumurat, scheidet sich aus menschlichem Harn als körniges Sediment ab, welches durch mitgerissenen Farbstoff in der Regel rötlich gefärbt ist.

Aehnlich wie Harnsäure zusammengesetzt, aber um ein O-Atom ärmer ist das Xanthin $C_5H_4N_4O_2$.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$.



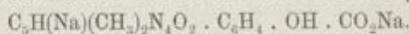
Kommt in geringer Menge im Harn und in den Organen des Tierkörpers vor. Ist in Wasser schwer löslich und gibt wie Harnsäure die Murexidreaktion bzw. eine dieser ähnliche Reaktion.

Ersetzt man im Xanthin Wasserstoffatome der NH-Gruppen durch Methylreste, so gelangt man zu Homologen des Xanthins, welche gelegentlich wohl auch zu den Alkaloiden gezählt werden.

Handwritten note: 2.1.8. Theobromin enthält 1.5% in Kakao.

Theobromin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ (Dimethylxanthin), ist in den Kakaobohnen zu 1—1,5 % enthalten. Farblose Kristalle von bitterem Geschmack, in Wasser schwer löslich. Durch Natriumsalizylat wird es in Wasser leicht löslich. *Handwritten note:* $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ with arrows pointing to the structure.

Diuretin ist Theobromin-Natrium-Natriumsalizylat.



Zur Darstellung löst man Theobromin in der berechneten Menge Natronlauge auf und fügt die berechnete Menge Natriumsalizylat hinzu. — Wirksames Diuretikum.

Isomer mit Theobromin, aber doch verschieden von diesem, ist die gleichfalls im Tee vorhandene Base Theophyllin.

Koffein, $(C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O)$, Trimethylxanthin, Kaffein, Tein, ist in den Kaffeebohnen, Kolanüssen und im Tee enthalten. Seidenglänzende Kristalle, in kaltem Wasser schwer löslich, bitter schmeckend. Die Löslichkeit in Wasser wird durch gewisse Salze (Natrium benzoicum, salicylicum, cinnamylicum) sehr erhöht.

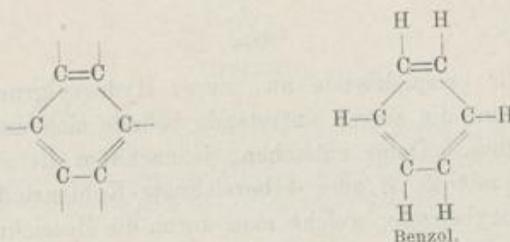
15.97. Derivate des Benzols, Verbindungen der aromatischen Reihe.

Die Verbindungen der aromatischen Reihe haben ihren Namen daher erhalten, daß viele von ihnen angenehm riechen und in riechenden Oelen, Harzen und Balsamen aufgefunden worden sind. Von den Verbindungen

der Fettreihe unterscheiden sie sich dadurch, daß ihnen ein höherer Prozentgehalt an Kohlenstoff eigen ist, daß sie ferner beständiger sind als diese; endlich zeigen sie in ihrem chemischen Verhalten durchgreifende Unterschiede, die wir im weiteren Verlaufe zum Teil kennen lernen werden. — Während den Verbindungen der Fettreihe eine durchweg reihenförmige, mehr oder weniger geradlinige Anordnung der Kohlenstoffatome (des Kohlenstoffskelettes) zugeschrieben wird, nehmen wir in den aromatischen Verbindungen das Vorhandensein eines ringförmig geschlossenen Kohlenstoffskelettes an. Wie wir alle Derivate der Fettreihe vom Methan ableiten konnten, so können wir alle aromatischen Verbindungen auf einen Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 , das Benzol, zurückführen.

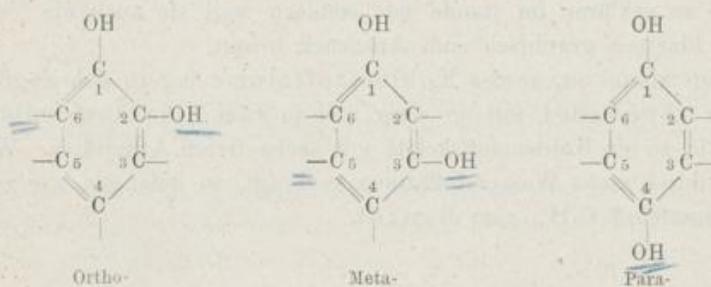
Ueber die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes existieren mehrfache Ansichten. Die allgemeinste Gültigkeit hat die 1865 von *Kekulé* angegebene Formel erlangt, weil sie nicht bloß alle einschlägigen Verhältnisse genügend zu erklären im stande ist, sondern weil sie auch die Verhältnisse am klarsten graphisch zum Ausdruck bringt.

Kekulé nimmt an, sechs Kohlenstoffatome lagern sich ringförmig, und zwar abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten aneinander. Es entsteht so ein Kohlenstoffskelett mit sechs freien Affinitäten. Werden dieselben durch sechs Wasserstoffatome gesättigt, so gelangen wir zu dem Kohlenwasserstoff C_6H_6 , zum Benzol.

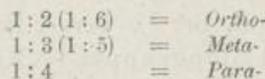


Aus dem Benzol entstehen nun die zahlreichen aromatischen Derivate dadurch, daß die Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden. So können z. B. an Stelle der H-Atome in das Benzol eintreten Halogenatome (Cl, Br, J). Ferner Hydroxylgruppen — OH, Nitrogruppen — NO_2 , Amidogruppen — NH_2 , der Schwefelsäurerest — SO_3H , Radikale der Fettreihe, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Gruppen. Wir sehen auf den ersten Blick, daß eine Fülle von Derivaten möglich ist, umso mehr, als ja nicht bloß ein H-Atom vertretbar ist, vielmehr alle sechs Wasserstoffatome des Benzols ersetzt werden können. — Aus diesem Grunde werden wir auch Isomerien der Benzolderivate zu erwarten haben. Beispielsweise wird ein Dimethylbenzol C_6H_4 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung zweier H-Atome durch zwei Methylgruppen entstanden ist, unzweifelhaft isomer

sein mit dem Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung eines H-Atoms durch den Aethylrest C_2H_5 entsteht, denn beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C_8H_{10} . — Indessen kommt bei den Benzolderivaten noch eine andere Art von Isomerie hinzu, welche mit dem Namen der Stellungs- oder Ortsisomerie bezeichnet wird. Ersetzen wir nämlich nur ein H-Atom im Benzol durch irgend einen anderen Rest, so ist nur ein Derivat möglich; alle sechs Wasserstoffatome sind in dieser Hinsicht gleichwertig. Anders aber liegt die Sache, sobald noch ein zweites H-Atom substituiert wird; in diesem Falle entstehen je nach der Stellung, welche die beiden substituierenden Gruppen zueinander einnehmen, Körper von verschiedenen Eigenschaften. Und zwar sind für Bisubstitutionsprodukte drei Fälle möglich. Um diese klarer zur Anschauung zu bringen, sollen die H-Atome des Benzols weggelassen und die einzelnen Kohlenstoffatome numeriert werden.



Nehmen wir beispielsweise an, zwei Hydroxylgruppen treten substituierend ein, und die zuerst eintretende befindet sich an dem mit 1 bezeichneten C-Atom. Dann entstehen, je nachdem die zweite Hydroxylgruppe an das mit 2, 3 oder 4 bezeichnete Kohlenstoffatom tritt, drei verschiedene Bioxybenzole, welche man durch die Bezeichnung als Ortho-, Meta-, Parabioxybenzol unterscheidet. Mehr Isomerien sind nicht möglich, weil der Stellung 1:2 diejenige 1:6 und der Stellung 1:3 diejenige 1:5 entspricht. Somit sind also für Bisubstitutionsprodukte folgende Fälle möglich:

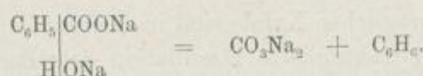


Diese Isomeren zeigen im allgemeinen ein sehr ähnliches chemisches Verhalten, unterscheiden sich meist nur physikalisch durch Verschiedenheit des Aggregatzustandes, des Siede- und Schmelzpunktes u. s. w.

Bei Trisubstitutionsprodukten komplizieren sich die Verhältnisse noch mehr, namentlich wenn die substituierenden Gruppen untereinander verschieden sind. Man ist daher übereingekommen, in diesen Fällen den Ort der Substitution zu bezeichnen durch Ziffern, welche den betreffenden Gruppen beigefügt werden.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} .

Benzol, C_6H_6 , *Benzolum*, entsteht beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren $3C_2H_2 = C_6H_6$ und ist stets im Steinkohlenteer enthalten. Es entsteht ferner beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Natronkalk.



Praktisch wird es gewonnen durch Destillation des Steinkohlenteeres. Die Destillationsprodukte des Steinkohlenteeres werden zunächst in drei verschiedenen Fraktionen aufgefangen. Leichtöl nennt man die bis $180^\circ C$. übergehenden Anteile, welche spezifisch leichter als Wasser sind. Die zwischen $180-250^\circ C$. übergehenden Anteile sind spezifisch schwerer als Wasser und führen darum den Namen Schweröl. Zwischen 250 und $400^\circ C$. destilliert ein grünlich gefärbtes Produkt, welches Grünöl (oder Anthrazenöl) genannt wird.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Bestandteile aufgeführt, welche in den einzelnen Fraktionen enthalten sind. Der Destillationsrückstand findet zur Fabrikation von Dachpappe Verwendung (Steinkohlenpech).

Leichtöl bis $180^\circ C$.	Schweröl $180-250^\circ C$.	Grünöl $250-400^\circ C$.
Benzol Toluol Xylol	Phenol Kresol Anilin Toluidin Naphthalin	Anthrazen Phenanthren Pyren Chrysen.

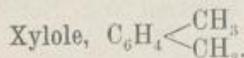
Das Leichtöl wird zunächst nochmals destilliert, das Destillat, um die basischen und sauren Anteile zu entfernen, mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt, schließlich mit Wasser gewaschen und wiederholten sorgfältigen fraktionierten Rektifikationen aus sog. Kolonnenapparaten unterworfen. Dieselben sind nach dem Prinzip der Alkoholdephlegmatoren konstruiert und gestatten eine fast vollkommene Trennung von Benzol, Toluol und Xylol auf Grund deren verschiedener Siedepunkte.

Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $80,5^\circ C$. siedet und bei $0^\circ C$. zu einer weißen Kristallmasse erstarrt (Petroleumbenzin erstarrt nicht). Entzündet brennt es mit leuchtender, rußender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge! Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod. Von den durch Destillation des Petroleums gewonnenen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (Benzin, Petroleumäther) unterscheidet es sich dadurch, daß es durch Salpetersäure in Nitrobenzol übergeführt wird, welches an seinem bittermandelöhlähnlichen Geruch erkannt wird. — Es dient in der Technik in ausgedehntestem Maßstabe zur Darstellung der Ausgangsmaterialien für organische Farbstoffe, namentlich zur Fabrikation von Nitrobenzol und Anilin.

Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, hat seinen Namen daher, daß es zuerst bei der Destillation gewisser Harze, namentlich von Tolubalsam, erhalten wurde.

Handg.
 $80,5^\circ E$

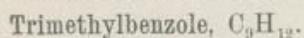
Gegenwärtig wird es durch fraktionierte Destillation des Leichtöles gewonnen. Es ist dem Benzol äußerlich sehr ähnlich, siedet jedoch bei 111°C . und erstarrt auch noch nicht bei -20°C . Bei der Oxydation liefert es Benzoesäure.



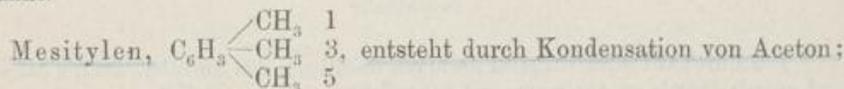
Sämtliche drei möglichen Xylol sind im Leichtöl enthalten und bilden zusammen das durch fraktionierte Destillation desselben gewonnene Rohxylol. Aus diesem werden sie durch umständliche chemische Operationen in reinem Zustande dargestellt.

Ortho-Xylol	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}$	S.-P. $142-143^{\circ}\text{C}$.
Meta-Xylol	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 3 \end{matrix}$	S.-P. 137°C .
Para-Xylol	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$	S.-P. $136-137^{\circ}\text{C}$.

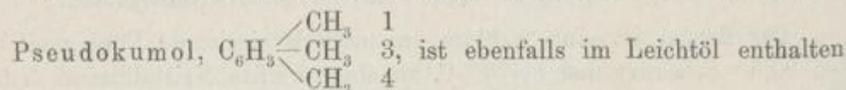
Sie sind sämtlich aromatische, äußerlich einander und dem Benzol bzw. Toluol sehr ähnliche Flüssigkeiten, die bei der Oxydation die betreffenden Phthalsäuren ergeben. Das Metaxylol wird bisweilen in der Medizin innerlich gegen Pocken verordnet.



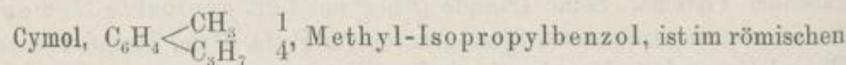
Von den drei theoretisch möglichen Isomeren sind nur zwei genauer bekannt.



$3\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_9\text{H}_{12}$. Es ist ferner in den hochsiedenden Anteilen des Leichtöles enthalten und wird aus diesen gewonnen. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 163°C . siedet.



und siedet bei 169°C .

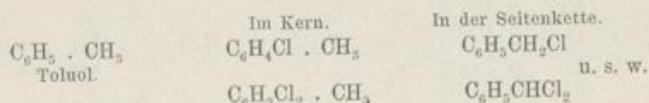


Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) enthalten und bildet eine angenehm riechende, bei 176°C . siedende Flüssigkeit.

Halogenderivate.

Die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Halogenatome gelingt bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe leichter als bei den Fettkohlenwasserstoffen. Und zwar kann bei den Homologen des Benzols die Substituierung durch Halogene sowohl im Benzolkern als auch in den Seiten-

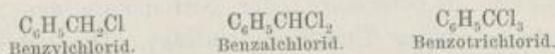
ketten stattfinden. Beim Toluol z. B. können ein Chloratom oder mehrere Chloratome entweder in den Kern oder in die Methylgruppe eintreten.



Die Chlor- und Bromderivate lassen sich durch einfache Einwirkung von Chlor oder Brom auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe darstellen, die Jodderivate dagegen sind nur auf Umwegen zu erhalten.

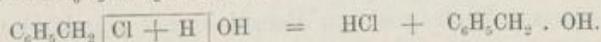
Bei der Chlorierung oder Bromierung von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten hat man es sogar in der Hand, das Chlor oder Brom in den Kern oder in die Seitenkette eintreten zu lassen. — In der Kälte nämlich und bei Gegenwart von Jod treten die Halogene vorzugsweise in den Kern, beim Erwärmen dagegen fast ausschließlich in die Seitenkette ein. In den Kern eingetretene Chlor- und Bromatome sitzen ungemein fest, sie lassen sich kaum ohne Zerstörung des Moleküls wieder entfernen (sie sind wenig reaktionsfähig). Die in den Seitenketten befindlichen sind dagegen ebenso reaktionsfähig wie die Halogenatome der Fettverbindungen. Sie können z. B. durch den Amidrest, die Hydroxylgruppe, die Cyangruppe u. s. w. mit Leichtigkeit ersetzt werden.

Von den Derivaten dieser Reihe haben für uns namentlich die Chlorderivate des Toluols $C_6H_5CH_3$ Interesse, bei denen die Chloratome in der Seitenkette stehen.



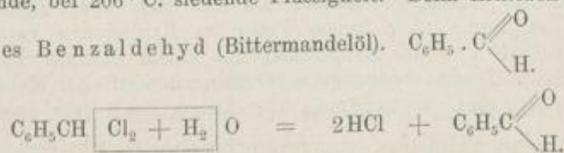
Dieselben entstehen alle dadurch, daß man gasförmiges Chlor in siedendes Toluol einleitet; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einfach, zweifach oder dreifach chloriertes Toluol. Bei dem hohen Atomgewicht des Chlors (35,45) gibt eine einfache Wägung genügenden Aufschluß darüber, ob die Reaktion zu dem gewünschten Resultate vorge-schritten ist oder nicht.

Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, ist eine bei 176° C. siedende, hellgelbe Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Tränen reizen. Durch Einwirkung von Wasser geht es in Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ über.



Beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat geht das Benzylchlorid in Benzaldehyd über, bei der Oxydation liefert es Benzoesäure.

Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, Benzylidenchlorid, ist eine farblose, ungemein stechend riechende, bei 206° C. siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° C. liefert es Benzaldehyd (Bittermandelöl).



Benzotrichlorid, $C_6H_5Cl_3$, ist eine bei $213^\circ C$. siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Wasser Benzoesäure liefert.



Nitroderivate.

B. 105.
NO₂
Alle aromatischen Verbindungen, also alle Derivate des Benzols, haben das gemeinsam, daß sie bei Einwirkung von Salpetersäure leicht Wasserstoffatome gegen die Nitrogruppe — NO_2 austauschen. Die Reaktion — Nitrierung — erfolgt in vielen Fällen schon in der Kälte, bisweilen muß sie durch Erwärmen unterstützt werden. In der Regel wird nur ein H-Atom durch die Nitrogruppe ersetzt, da das dabei gebildete Wasser die Salpetersäure verdünnt und so zum weiteren Nitrieren ungeeignet macht. Benützt man jedoch zum Nitrieren ein Gemisch von 1 Tl. konz. Salpetersäure und 2 Tl. Schwefelsäure, sog. „Nitriersäure“, so bindet die Schwefelsäure das gebildete Wasser und es gelingt dann, zwei, auch drei Nitrogruppen einzuführen. In jedem Falle aber erfolgt die Ersetzung durch Nitrogruppen nur bei den Wasserstoffatomen des Benzolkerns; die mit diesem verbundenen Seitenketten (Fettreste) werden nicht nitriert.

Die Nitrierung wird praktisch in der Weise ausgeführt, daß man in die gut abgekühlte Salpetersäure oder Nitriersäure den zu nitrierenden Körper tropfenweise unter Umrühren einträgt. Die gebildete Nitroverbindung löst sich in den meisten Fällen in dem konz. Säuregemisch auf, scheidet sich aber beim Eingießen in eine genügende Menge kalten Wassers unlöslich ab und wird durch Destillation oder Umkristallisieren rein erhalten. Durch Eintritt der Nitrogruppen erhalten alle Verbindungen sauren Charakter. Durch naszierenden Wasserstoff werden die Nitroverbindungen in Amidoderivate übergeführt. Alle Nitrokörper haben die Neigung, durch Druck, Schlag oder Erhitzen zu explodieren und müssen daher vorsichtig behandelt werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, Mirbanöl, *Essence de Mirban*, entsteht durch tropfenweises Eintragen von Benzol in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure.



Das Reaktionsprodukt wird in viel kaltes Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Nitrobenzol mit Wasser gewaschen. Da sich stets etwas Dinitrobenzol bildet, welches beim Destillieren über freiem Feuer zu Explosionen Veranlassung geben könnte, so destilliert man das Rohprodukt mit einem Dampfstrom, wobei Dinitrobenzol zurückbleibt. Das übergegangene Nitrobenzol wird vom Wasser getrennt, mit Calciumchlorid entwässert und nochmals über freiem Feuer vorsichtig rektifiziert.

Es bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei

205° C. siedet und nach Bittermandelöl riecht. Der letztere Umstand hat zur Folge gehabt, daß man es fälschlich vielfach künstliches Bittermandelöl nennt, obgleich es mit diesem in seiner Zusammensetzung nur wenig gemein hat. Bei der Reduktion geht das Nitrobenzol in Anilin über (s. d.).

In der Technik dient es zur Darstellung von Anilin und unter dem Namen *Essence de Mirban* zum Parfümieren von Seife etc. — Die Dämpfe erzeugen eingeatmet heftige Kopfschmerzen.

Dinitrobenzole, $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$.

Beim Nitrieren mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen Gemische von Ortho-, Meta-, Paradinitrobenzol, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Sie kristallisieren sämtlich in farblosen, geruchlosen Nadeln und unterscheiden sich voneinander durch die verschiedenen Schmelzpunkte.

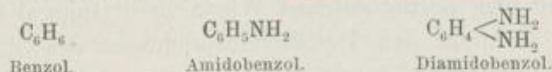
Nitrotoluole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$.

Durch Nitrieren von Toluol mit rauchender Salpetersäure entsteht vorzugsweise flüssiges, dem Mirbanöl sehr ähnliches Orthonitrotoluol und außerdem festes Paranitrotoluol. Beide können durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Bei der Reduktion liefern sie Orthotoluidin

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}$ bzw. Paratoluidin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$.

Amidoderivate. 15106

Die Amidverbindungen leiten sich vom Benzol durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome mit Amidogruppen $-NH_2$ ab. NH_2



Die Ersetzung kann auch in den Seitenketten erfolgen, für uns haben indes nur die im Kern substituierten Derivate Interesse.

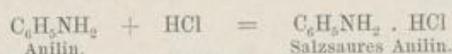
Die Darstellung der Amidokörper geschieht fast ausschließlich durch Reduktion der zugehörigen Nitroverbindungen. Jede Nitrogruppe kann durch Reduktion in die Amidogruppe umgewandelt werden. Praktisch geschieht dies, indem man die Nitrokörper in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Die Reduktion wird unter Umständen durch Erwärmen befördert.



Das Reaktionsprodukt enthält neben dem salzsauren Salz der Amidoverbindung Zinnchlorür. Letzteres fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür heraus, dampft das Filtrat bis zum Kristallisieren ein und zersetzt das erhaltene salzsaure Salz durch Natronlauge. Dadurch

wird die Amidoverbindung in Freiheit gesetzt und kann nun gesammelt und (meist durch Dampfdestillation) gereinigt werden.

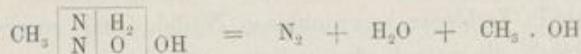
Alle Amidoverbindungen haben basischen Charakter. Sie geben wie das Ammoniak Salze durch direkte Addition zu Säuren, z. B.



Aus den Salzen werden die freien Basen durch stärkere Basen (KOH, NaOH, Ca[OH]₂ etc.) wieder abgeschieden.

9.2.334 !!

Bei der Einwirkung salpetriger Säure verhalten sie sich abweichend von den Aminen der Fettreihe. Während bei diesen durch salpetrige Säure direkt die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird, wobei Alkohole entstehen, z. B.



entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoderivate der aromatischen Reihe in der Kälte zunächst die Diazoverbindungen, z. B.

B. 108.

-p=V-

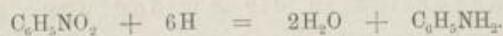


Erst beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung gehen die Diazoverbindungen unter Stickstoffabscheidung in die entsprechenden Hydroxylderivate (die Phenole) über.



Anilin, C₆H₅NH₂, *Anilinum*, Amidobenzol, Phenylamin, wurde zuerst von *Unverdorben* durch Destillation von Indigo dargestellt und erhielt von dem portugiesischen Worte *Anil* (Indigo) seinen Namen. Später wurde es unter den Destillationsprodukten des Steinkohlenteeres gefunden und schließlich durch Reduktion von Nitrobenzol gewonnen, nach welcher Methode es auch noch gegenwärtig dargestellt wird.

Die fabrikmäßige Gewinnung von Anilin geschieht dadurch, daß Nitrobenzol der Einwirkung eines Wasserstoff entwickelnden Gemisches von Salzsäure und Eisen unterworfen wird.



Das gebildete salzsaure Anilin wird durch Aetzkalk in freies Anilin übergeführt und dieses durch gespannte Wasserdämpfe abdestilliert. Das Anilin ist eine ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem Geruche; es siedet bei 184° C. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Einwirkung von Luft und Licht verharzt es und nimmt eine dunkle Färbung an, durch Rektifikation über metallischem Natrium kann es aber leicht wieder rein erhalten werden; seine Lösung in Wasser wird durch

Chloroform
nach is
Salze g

D
durch
stoff in
T
organ
Fabrik
des A
Chin

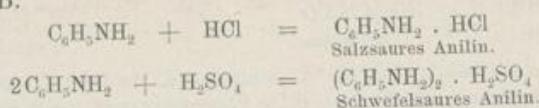
A
theore
Anilin
durch
folgen

Farbl
200 T
wässi
Kairi
lauge
Kalil
säure
säure
eine
(Indo
auf

anil
man
einw

tidi

Chlorkalklösung purpurviolett gefärbt. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Anilin eine Base, welche durch direkte Addition zu Säuren Salze gibt, z. B.



Das schwefelsaure Anilin ist ein Reagens auf Holzstoff, da letzterer durch wäßriges Anilinsulfat gelb gefärbt wird (zum Nachweis von Holzstoff in Papier etc.).

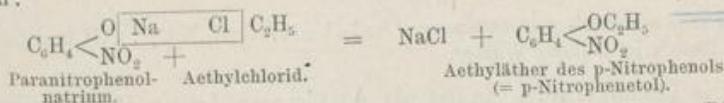
Technisch findet das Anilin Verwendung zur Darstellung vieler organischen Verbindungen, namentlich organischer Farbstoffe, z. B. zur Fabrikation der Rosaniline (Fuchsine), des Diphenylaminblau, des Anilinschwarz, ferner zur Darstellung von Chinolinen und Chinaldinen.

Acetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3\text{CO})$, *Acetanilidum*, Antifebrin, entsteht theoretisch durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms der NH_2 -Gruppe im Anilin durch den Essigsäurerest CH_3CO . Praktisch wird es dargestellt durch längeres Erhitzen gleicher Teile Anilin und Eisessig und darauf folgende Destillation:



Farblose Kristalle, bei 113°C . schmelzend, bei 295°C . siedend. In 200 Tl. kaltem oder 18 Tl. siedendem Wasser löslich. Die kalt gesättigte wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Unterschied vom Kairin, Antipyrin oder Thallin). Acetanilid gibt beim Kochen mit Kalilauge freies Anilin, daher beim Kochen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge die Isonitritreaktion. 0,1 g Acetanilid werde mit 1 ccm Salzsäure 1 Minute gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 2 ccm Karbolsäurelösung (1:20) und filtrierte Chlorkalklösung hinzu. Es entsteht eine zwiebelrote Trübung, welche durch Ammoniak in Blau übergeht (Indophenolreaktion, welche auch dem Phenacetin zukommt). Vorsichtig aufzubewahren.

Phenacetin, *Phenacetinum*, Acetphenetidin, Oxyäthylacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NHCH}_3\text{CO})$ (1:4). Zur Darstellung verwandelt man Paranitrophenol in das Natriumsalz und läßt auf dieses Aethylchlorid einwirken:



Das gebildete p-Nitrophenetol wird durch naszierenden Wasserstoff zu p-Phenetidin reduziert:



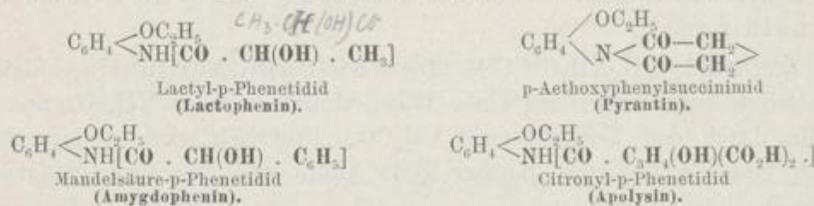
Durch Kochen mit Eisessig wird schließlich das entstandene p-Phenetidin in Acetparaphenetidin oder Phenacetin übergeführt.



Farblose, glänzende Kristalle, bei 135° C. schmelzend. In 1400 Tl. kaltem oder 70 Tl. siedendem Wasser löslich. Kocht man 0,1 g Phenacetin mit 1 ccm Salzsäure 1 Minute lang, so nimmt das nach dem Erkalten gewonnene Filtrat auf Zusatz von 3 Tropfen Chromsäurelösung allmählich rubinrote Färbung an (Identität). — 0,1 g Phenacetin werden in 10 ccm heißem Wasser gelöst; nach dem Erkalten filtriert man. Das klare Filtrat darf durch Bromwasser nicht getrübt werden (Acetanilid würde Trübung von Bromacetanilid geben).

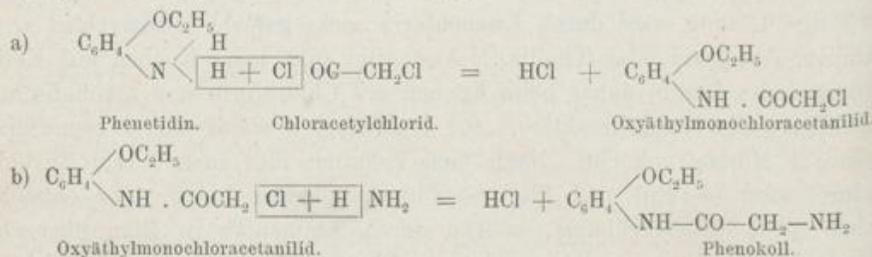
Vorsichtig aufzubewahren.

Lässt man an Stelle des Acetylrestes andere Säurereste in das Phenetidin eintreten, so erhält man eine Anzahl von Derivaten des Phenetidins, welche zum Teil während der letzten Jahre als Antipyretica und Antineuralgica verwendet worden sind:



Phenokoll, *Phenocollum*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Diese dem Phenacetin nahestehende Verbindung wird wie folgt dargestellt:

Man lässt Chloracetylchlorid auf p-Phenetidin einwirken und führt das gebildete Oxyäthylmonochloracetanilid durch Einwirkung von Ammoniak in Phenokoll über:



Therapeutische Verwertung findet nicht die freie Base, vielmehr werden deren Salze angewendet:

Phenocollum hydrochloricum, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$, farblose Kristalle, in 20 Tl. Wasser löslich.

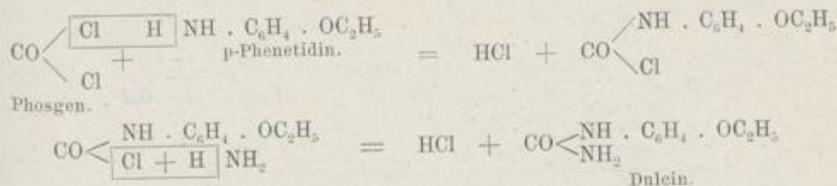
Phenocollum aceticum, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, farblose Kristalle, in 3–4 Tl. Wasser löslich.

Phenocollum salicylicum, Salokoll, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, farblose Kristalle, löslich in heißem Wasser.

Die Phenokollsalze finden als Antineuralgica therapeutische Verwertung.

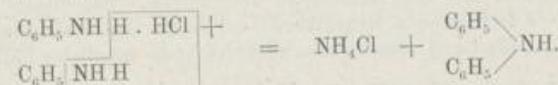
Dulcin, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, Sukrol, p-Phenetolkarbamid, p-Aethoxyphenylharnstoff.

Läßt man auf Kohlenoxychlorid (Phosgen) p-Phenetidin einwirken, so erhält man ein chlorhaltiges Zwischenprodukt, welches man durch Behandlung mit Ammoniak in Dulcin überführt:



Farblose, bei 173—174° C. schmelzende Kristallschuppen, in 800 Tl. Wasser von 15° C. löslich. 200mal süßer als Zucker.

Diphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin erhalten.



Es bildet bei 54° C. schmelzende, nahezu farblose Kristalle und findet technische Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen (Diphenylaminblau). In der Analyse benützt man es als empfindliches Reagens auf Salpetersäureverbindungen. Zu diesem Zwecke löst man ein Körnchen Diphenylamin in konz. reiner Schwefelsäure auf und setzt die zu untersuchende Substanz in wässriger Lösung hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine prächtige, blaue Färbung.

Toluidine, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, Amidotoluole. Durch Reduktion der drei isomeren Nitrotoluole erhält man die entsprechenden Toluidine.

Orthotoluidin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$ (1), ist eine dem Anilin ähnliche, bei 197° C. siedende Flüssigkeit.

Metatoluidin 1:3 siedet bei 197° C. und ist gleichfalls flüssig.

Paratoluidin 1:4 bildet weiße, tafelförmige Kristalle, welche bei 45° C. schmelzen und bei 198° C. sieden.

Alle diese Toluidine finden als Ausgangsmaterial für Farbstoffe ausgedehnte Verwendung.

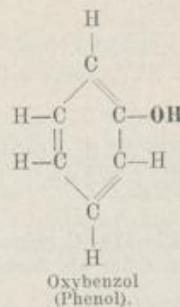
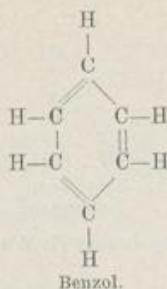
Xylidine, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$.

Die drei theoretisch möglichen Xylidine werden durch Reduktion der entsprechenden Nitroxylöle erhalten und sind sämtlich Flüssigkeiten, welche sich durch ihre verschiedenen Siedepunkte unterscheiden, im übrigen dem Anilin ähnlich sind.

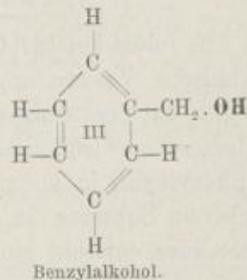
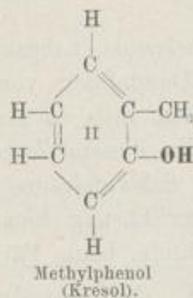
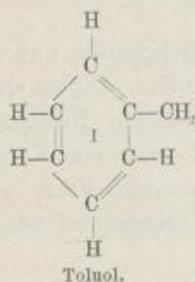
Phenole. 13.114.

Die Wasserstoffatome des Benzols lassen sich, wie schon erwähnt wurde, durch die Hydroxylgruppe $-\text{OH}$ ersetzen. Fassen wir vorläufig die Substituierung eines H-Atomes durch eine $-\text{OH}$ -Gruppe ins Auge.

Beim Benzol selbst kann über die Konstitution eines so entstehenden Oxyderivates ein Zweifel nicht existieren:



Die Hydroxylgruppe tritt unzweifelhaft in den Benzolkern ein. Anders jedoch liegen die Verhältnisse bei den Homologen des Benzols. Bei diesen kann die Hydroxylgruppe entweder in den Benzolkern, oder in die vorhandenen Seitenketten eintreten. Für das Toluol also werden sich folgende mögliche Fälle ergeben:



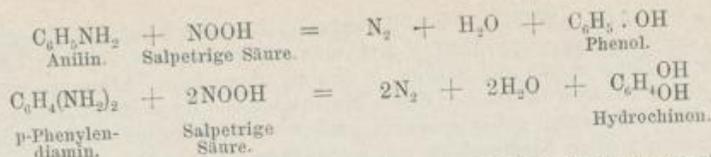
Diejenigen aromatischen Verbindungen, bei welchen die Hydroxylgruppe in die Seitenkette (CH₃) eingetreten ist, nennen wir die Alkohole der aromatischen Reihe, denn sie enthalten die nämlichen alkoholischen Gruppen wie die Alkohole der Fettreihe. Alle Verbindungen dagegen, welche die Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, nennen wir Phenole. — Die Phenole charakterisieren sich namentlich durch ihre sauren Eigenschaften. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist durch Metalle vertretbar; sie liefern mit gewissen Basen Salze und wurden früher vielfach als Säuren bezeichnet. — So erhielt das gewöhnliche Phenol den Namen „Karbolsäure“, ein später zu erwähnendes den Namen Pyrogallussäure u. s. w. — Wir aber können die Phenole nicht als Säuren ansehen, weil ihnen das Charakteristische der organischen Säuren, d. i. die Carboxylgruppe — COOH, fehlt.

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Phenole einwertige, zweiwertige, dreiwertige Phenole u. s. w. Dieselben verhalten sich starken Basen gegenüber wie einbasische, zweibasische, dreibasische Säuren.

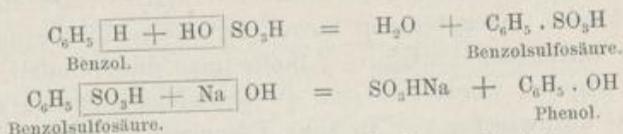
Einwertige Phenole.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amine in saurer wässriger Lösung unter Erhitzen. Dabei wird jede vorhandene NH₂-Gruppe in die OH-Gruppe umgewandelt (vergl. S. 331 u. 426).



2. Durch Schmelzen der Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Aetznatron



Die Disulfosäurederivate liefern nach dieser Reaktion zweiatomige Phenole.

Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Oxybenzol, Karbolsäure, *Acidum carbolicum*, kommt in geringer Menge im Bibergeil (*Castoreum*) und im Kuhharn vor. Es findet sich in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen und wird praktisch aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Vergl. S. 421.

Darstellung. Das zwischen $180-250^\circ\text{C}$. übergehende, namentlich Phenol und Kresol enthaltende Steinkohlenteeröl (Schweröl) wird mit Natronlauge behandelt, welche sich mit Phenol und Kresol zu wasserlöslichen Natriumsalzen verbindet. In der Ruhe scheidet sich das Gemisch in zwei Schichten, von denen die eine die Phenole, die andere die Basen und die Kohlenwasserstoffe enthält. Man hebt die phenolhaltige Schicht ab, verdünnt sie, um stets gelöste Kohlenwasserstoffe (Naphthalin) abzuscheiden, mit Wasser und versetzt die geklärte Flüssigkeit mit geringen Mengen Salzsäure, wodurch zunächst Brandharze ausgeschieden werden. Nachdem dieselben abgesetzt sind, werden aus der klaren Lauge die Phenole durch Schwefelsäure abgeschieden und hierauf einer Rektifikation unterworfen. Das anhaftende Wasser wird dadurch entfernt, daß man durch das siedende Phenol trockene Luft hindurchleitet. Die zwischen $180-190^\circ\text{C}$. übergehenden Anteile enthalten vorzugsweise Phenol (Karbolsäure) neben geringen Mengen Kresol. Man läßt das Destillat durch Abkühlung kristallisieren, schleudert das nicht erstarrende Kresol ab und destilliert den festen Rückstand nochmals unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat und Schwefelsäure, um alle Substanzen zu entfernen, welche eine Färbung der Karbolsäure bewirken könnten.

Synthetische Karbolsäure wird durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Natronhydrat (s. Bildungsweise Nr. 2) gewonnen. Das reine Phenol (Karbolsäure) kristallisiert in großen, farblosen, rhombischen, eigentümlich riechenden Nadeln, die bei $40-42^\circ\text{C}$. schmelzen und bei $178-182^\circ\text{C}$. sieden. In wasserfreiem Zustande wirkt es auf Lackmusfarbstoff nicht verändernd; wässrige Lösungen dagegen röten blaues Lackmuspapier. Es löst sich in 15 Tl. Wasser klar auf, wobei etwa verunreinigende Kohlenwasserstoffe sich als ölige Tropfen abscheiden würden. In Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältnis löslich. Mit ätzenden Alkalien (KOH, NaOH) gibt es wasserlösliche Salze,



die aber schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

180-250
 NaOH - Phenol
 HCl - Kresol
 HCl - Naphthalin
 HCl - Benzol
 HCl - Anthracen
 HCl - Pyren
 HCl - Benzanthracen
 HCl - Fluoranthren
 HCl - Benzofluoranthren
 HCl - Benzoperylen
 HCl - Benz[a]perylene

Reaktionen. Wäßrige Phenollösungen geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung; bei Gegenwart von Alkohol tritt eine schmutziggrüne Färbung ein, welche aber beim Verdünnen mit viel Wasser in Violett übergeht. — Lösungen von Phenol in wäßrigem Ammoniak färben sich durch Einwirkung von Bromdämpfen schön blau. — Wäßrige Phenollösungen geben schon in großer Verdünnung mit freiem Brom einen kristallinischen weißen Niederschlag von unlöslichem Tribromphenol, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$.

In konzentriertem Zustande wirkt die Karbolsäure stark ätzend. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie in kurzer Zeit weiße Flecke und Gefühlosigkeit der betroffenen Partien. — Sollte man durch Zufall mit konz. Karbolsäure bespritzt werden, so sind die betreffenden Stellen schleunigst mit Weingeist abzuwaschen. — In konz. Lösungen koaguliert sie Eiweiß. In verdünntem Zustande besitzt sie noch antiseptische Eigenschaften, d. h. sie ist ein tödliches Gift für niedere Organismen (Bakterien) und ist daher ein wichtiges Material für die antiseptische Wundbehandlung.

Innerlich genommen wirkt sie leicht toxisch. Bei längerem innerlichem Gebrauch von Karbolsäure nimmt der Urin eine tintenartige Färbung an. Gegenmittel bei Vergiftungen ist flüssiges Eiweiß und schwefelsaures Natrium.

Während der Aufbewahrung nimmt die Karbolsäure sehr häufig eine rötliche Färbung an. Die Ursache derselben ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Acidum carbolicum liquefactum. Obgleich die Karbolsäure erst in 15 Th. Wasser löslich ist, so geben doch 100 Th. geschmolzener Karbolsäure mit 10 Th. destilliertem Wasser eine klare und flüssig bleibende Lösung. Die Erklärung dieser Tatsache ist wahrscheinlich in der Bildung eines Hydrates zu suchen. Der richtige Gehalt an wasserfreier Karbolsäure ergibt sich daraus, daß 10 ccm dieser Säure ohne Trübung bei 15° C. noch 2,3 ccm Wasser aufnehmen können. Würde unter diesen Umständen eine Trübung eintreten, so enthält die Karbolsäure wahrscheinlich mehr Wasser, als sie enthalten soll.

Acidum carbolicum crudum. Dies Präparat wird von der Technik durch Behandeln des Schweröles mit Natronlauge und Versetzen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhalten. Es ist eine mehr oder weniger dunkelgefärbte, brenzlich riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht vollkommen klar, in Alkohol und Aether dagegen klar auflöst. Ihr spez. Gewicht ist höher als das des Wassers. Ist nicht im Arzneibuche enthalten. Die Handelspräparate bestehen nicht aus Phenol, sondern aus Kresolen.

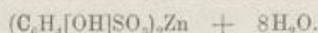
Phenolschwefelsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$, Sulfokarbolsäure. Läßt man auf geschmolzenes Phenol konz. Schwefelsäure einwirken, so verbinden sich beide Körper zu Phenolschwefelsäure.



Bei mittlerer Temperatur bildet sich vorzugsweise Orthophenolschwefelsäure, durch Erhitzen aber geht dieselbe in Paraphenolschwefelsäure $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot SO_3H$ [1 : 4] über. Die letztere bildet einen

dicken Sirup, der bisher noch nicht kristallisiert erhalten wurde. Das Zinksalz dieser Säure war als *Zincum sulfocarbolicum* früher officinell.

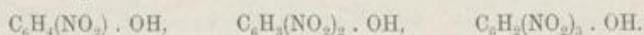
***Zincum sulfocarbolicum*, Phenolschwefelsaures Zink,**



Zur Darstellung bereitet man durch Zusammenmischen und Erhitzen von Phenol und Schwefelsäure zunächst Paraphenolsulfosäure, stellt aus dieser durch Neutralisieren mit Baryumkarbonat das gut kristallisierende Baryumsalz dar und setzt dieses mit Zinksulfat um. Farblose oder schwach rötliche Kristalle, in Wasser und in Weingeist leicht löslich.

Tribromphenol, $C_6H_2Br_3.OH$, **Bromol**. Zur Darstellung versetzt man eine Lösung von 1 Tl. Phenol in 60 Tl. Wasser mit einer Auflösung von 5 Tl. Brom in 150 Tl. Wasser und kristallisiert den entstandenen Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. Farblose, bei 92° C. schmelzende Kristallnadeln, als Antiseptikum empfohlen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen Nitroderivate desselben, und zwar je nach der Dauer der Einwirkung und der Konzentration der Salpetersäure: Mono-, Di- oder Trinitrophenole von der Zusammensetzung



Trinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_3.OH$, **Acidum picronitricum**, Pikrinsäure, wird durch Erwärmen von Phenol mit konz. Salpetersäure (gefährliche Operation!) erhalten und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Es bildet gelbe, bei 122° C. schmelzende Blättchen, die in heißem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich sind. Mit Basen bildet die Pikrinsäure Salze und hat vollkommen die Eigenschaften einer einbasischen Säure. — Sie charakterisiert sich ferner durch ihren intensiv bitteren Geschmack (weswegen sie in der Bierbrauerei als Ersatz des Hopfens verwendet werden soll [?]) und durch ihre stark gelb färbenden Eigenschaften, weswegen sie als Farbstoff angewendet wird. Durch Druck, Stoß und Ueberhitzung explodiert die Pikrinsäure, in erhöhtem Maße kommt diese Eigenschaft noch ihren Salzen zu. Es gehören daher die Pikrinsäure und ihre Verbindungen zu den gefährlichsten Körpern der Chemie. Pikrinsäure findet Anwendung zur Darstellung der brisanten Sprengstoffe und des rauchfreien Schießpulvers.

Kresole, $C_6H_4.CH_3.OH$, Methylphenole. Bei der Gewinnung der ¹¹²² ¹⁸⁷²⁻¹⁸⁷⁰ Karbolsäure aus dem Schweröl erhält man neben der festen Karbolsäure auch nichtkristallisierende Phenole, welche hauptsächlich aus Kresolen bestehen, und zwar ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Parakresol bilden, die man fabrikmäßig noch nicht zu trennen vermochte.

Kresolum crudum, Rohkresol. Mit diesem Namen bezeichnet man die Mischung der drei Kresole (Ortho-, Meta- und Parakresol), wie sie in rohem Zustande durch Ausziehen des von der Karbolsäure befreiten Teeröls mit Natronlauge und Zersetzen der alkalischen Lösung durch Säuren erhalten wird.

Gelbliche bis braune, klare, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vom Geruch der Karbolsäure, löslich in etwa 200 Tl. Wasser.

Reaction auf Lign. wurde versucht, mit Hämoglobin z. Bismutchlorid - Anhydrid. } Um bestmögliche Trennung
 bei carbolic. } von Lign. kreosot. saponat. und
 } durch Erhitzen.

Sie destilliert bei etwa 180—210° C. über. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Werden 10 ccm Rohkresol mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser geschüttelt, so soll Auflösung erfolgen; es dürfen sich nur wenige Flocken ungelöst (Kohlenwasserstoffe, z. B. Naphthalin) abscheiden; setzt man dann 30 ccm Salzsäure und 10 g Kochsalz hinzu, so soll die sich abscheidende Kresolschicht 8,5—9 ccm betragen. Das Rohkresol wird im Handel auch als „rohe Karbolsäure“ bezeichnet.

Lösung in
 Lign. in
 Lign. in
 Lign. in

Liquor Kresoli saponatus. Das Rohkresol wird von Kaliseife leicht gelöst. Die Lösungen können mit Wasser verdünnt werden, ohne daß sie Kresol abscheiden. Eine solche Lösung von Kresol in Kaliseife ist das obige Präparat.

Kreolin. Wendet man an Stelle von Kaliseife eine Harzseife an und benützt man an Stelle von Rohkresol solche Kresolsorten, welche erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten, so erhält man auch eine Lösung, aber diese gibt beim Verdünnen mit Wasser eine emulsionsartige Flüssigkeit. Solche Präparate heißen Kreolin.

Kresol ist ferner ein Bestandteil des bei der Destillation des Buchenholztees erhaltenen sog. Buchenholzteerkreosotes, welches das Arzneibuch unter dem Namen Kreosotum rezipiert hat.

Kreosotum, Kreosot, Buchenholzteerkreosot. Bei der Destillation des Buchenholztees erhält man durch fraktioniertes Auffangen ebenfalls Produkte, die leichter, und solche, die schwerer sind als Wasser. Die letzteren werden mit Natronlauge behandelt; aus der geklärten Lösung werden die Phenole mit Schwefelsäure abgeschieden. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sie sich in verdünnter Natronlauge klar lösen. Hierauf unterwirft man das Produkt einer sorgfältigen Rektifikation. Die zwischen 205—220° C. übergehenden Anteile sind das officinelle Kreosot. Dasselbe ist ein Gemisch von Guajakol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$, Kreosol $C_6H_3(\text{CH}_3) \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ und Kresol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Des hohen Preises wegen ist das Kreosot vielfachen Verfälschungen, namentlich mit gewöhnlichem Phenol oder Karbolsäure, ausgesetzt. In chemischer Beziehung zeigt es alle Eigenschaften eines Phenoles, verbindet sich z. B. mit ätzenden Basen zu Salzen.

Das Kreosot ist frisch dargestellt eine ölige, klare, fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von kräftigem, rauchartigem Geruch und brenzlichem Geschmack. Sein spez. Gewicht sei nicht niedriger als 1,080. Es destilliert zwischen 200 und 220° C. und wird selbst bei einer Temperatur von -20° C. nicht fest. Durch Einwirkung von Licht und Luft färbt es sich etwas; es soll aber nicht etwa tiefbraun sein. In Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst es sich in jedem Verhältnis klar auf, dagegen sind nicht weniger als 120 Tl. heißes Wasser zur Erzielung einer klaren Lösung nötig. Eine so bereitete heiße Lösung wird während des Erkaltens milchig trübe, klärt sich aber allmählich unter Abscheidung öligler Tropfen. Die so erhaltene klare Lösung gibt auf Zusatz von Brom einen harzigen, rotbraunen Niederschlag, durch etwas Eisenchlorid wird sie getrübt und auch wohl vorübergehend graugrün

oder blau gefärbt (Karbolsäure gibt bleibende violette Färbung), nach kurzer Zeit aber wird sie blaßgelb und scheidet ähnlich gefärbte Flocken ab. — Die weingeistige Lösung wird durch eine Spur Eisenchlorid blau, durch mehr Eisenchlorid grün gefärbt. Das Kreosot besitzt in noch höherem Grade antiseptische Eigenschaften wie das Phenol; es wurde schon lange zur Konservierung organischer Substanzen benützt. Sein Name ist aus κρέας Fleisch und σώζω erhalte gebildet. — Nach neueren Untersuchungen sollen dem Kreosot eigentlich giftige Eigenschaften nicht zukommen; jedenfalls ist es weniger giftig als Karbolsäure.

Prüfung. 1 ccm Kreosot mit 2,5 ccm Natronlauge geschüttelt, soll eine klare, hellgelbe Lösung geben. Dieselbe darf beim Verdünnen mit 50 ccm Wasser sich nicht trüben (Kohlenwasserstoffe). — Mit einem gleichen Volumen Kollodium durchschüttelt, darf es keine Gallerte geben (Karbolsäure würde dies tun). — 1 Raumteil Kreosot mit 10 Raumteilen einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung (1 = 5) gemischt, erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen kristallinischen Masse, welche hauptsächlich aus Guajakalkalium besteht und ein Beweis für einen reichen Gehalt an Guajakol ist. — Wird 1 ccm Kreosot mit 2 ccm Petroleumbenzin und 2 ccm Barytwasser geschüttelt, so soll die Benzinlösung keine blaue oder schmutzige, die wäßrige Flüssigkeit keine rote Färbung annehmen (Pyrogallol ester, besonders Coerulignon). — In 3 Vol. einer Mischung aus 3 Tl. Glycerin und 1 Tl. Wasser soll es nahezu unlöslich sein (zugesetztes Phenol würde sich lösen). — Vorsichtig aufzubewahren.

Thymol, $\begin{matrix} \text{CH}_3 & (1) \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} & (3) \\ \text{C}_3\text{H}_7 & (4) \end{matrix}$, Methylpropylphenol, *Thymolum*, 123

kommt fertig gebildet im Thymianöl (von *Thymus vulgaris*), ferner im ätherischen Oel der Ajowansamen (von *Ptychotis Ajowan*) vor. Man erhält es, indem man das Oel mit Kalilauge schüttelt und die alkalische Schicht nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Das sich abscheidende Thymol kann durch Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle gereinigt werden.

Das Thymol kristallisiert in Form farbloser, schiefer Prismen. Es besitzt den charakteristischen Geruch des Thymianöles und bitterlichen, aromatischen Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 50—51° C., der Siedepunkt zwischen 228—230° C. Die Kristalle sinken in Wasser unter, geschmolzenes Thymol dagegen schwimmt auf Wasser. Es löst sich in weniger als dem gleichen Teile von Spiritus, Aether, Chloroform, auch in etwa 2 Tl. Natronlauge; dagegen gibt es erst mit etwa 1100 Tl. Wasser klare Lösung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Das Thymol wirkt ebenfalls, aber in geringerem Maße als Phenol und Kreosot, antiseptisch. Es findet daher bisweilen in der Chirurgie Anwendung. Von gewöhnlichem Phenol unterscheidet es sich dadurch, daß es in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Brom aber nur eine milchige Trübung, keine kristallinische Fällung gibt.

Prüfung. In 4 Tl. kalter reiner Schwefelsäure löst sich Thymol zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen schön rosenrote Färbung annimmt. Wird

diese Lösung in die zehnfache Menge Wasser eingegossen und die Schwefelsäure durch zugesetztes Bleiweiß neutralisiert, so muß das Filtrat auf Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid violettblaue Färbung annehmen (Identitätsreaktion). — Die Lösung eines Kriställchens Thymol in 1 ccm Essigsäure wird, auf Zusatz von 6 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, schön blaugrün gefärbt (Identitätsreaktion). — In der wäßrigen Lösung entsteht beim Einleiten von Bromdämpfen ein weißer, aber nicht kristallinischer Niederschlag. — Die wäßrige Lösung reagiere neutral (saure Reaktion könnte von Eisessig, s. oben, herrühren), sie werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Phenol). — Thymol muß, im offenen Schälchen der Wasserbadwärme ausgesetzt, vollkommen flüchtig sein.

*Thymol ist p-Tolylmethyläther. $C_6H_3(OH)C_2H_5$ 137.
 $C_6H_3(OH)C_2H_5$ 137.*

Zweiatomige Phenole.

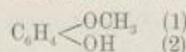
Dieselben leiten sich vom Benzol dadurch ab, daß zwei H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen — OH vertreten werden. Man erhält sie durch Schmelzen der Disulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumhydroxyd. Starken Basen gegenüber (KOH, NaOH) verhalten sie sich wie zweiwertige Säuren; ihre Salze aber werden gleichfalls schon durch Kohlensäure zerlegt (s. S. 431).

Wie bei allen Disubstitutionsprodukten werden theoretisch auch für das vom Benzol sich ableitende Bioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$, drei Isomere möglich sein, je nachdem die beiden Hydroxylgruppen zueinander in der Ortho-, Meta- oder Parastellung stehen (s. S. 420).

Bioxybenzole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon.

1. Brenzkatechin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (1) *Pyrocatechinsäure, Karyphensäure,*
Orthodihydroxybenzol (2) ist im Steinkohlenteer enthalten und wurde zuerst durch Destillation von Katechu erhalten. Es kristallisiert aus Wasser in farblosen, bei 104° C. schmelzenden Prismen und ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Wäßrige Lösungen werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

Der Methyläther des Brenzkatechins, das Guajakol,



bildet einen Bestandteil des Buchenholzteercreosotes (s. S. 434).

Guajacol carbonic acid
ist die Formel:
 $CO_2 \cdot C_6H_3(OH)OCH_3$
 $C_6H_3(OH)OCH_3$
Guajakol ist der Methyläther des Brenzkatechins = $C_6H_3(OH)(OCH_3)$. Farblose, creosotähnlich riechende Kristalle, Schmelzpunkt 33° C., bei 205° C. siedend. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid blaue, mit mehr Eisenchlorid grüne Färbung. Guajakol ist im Creosot enthalten und wird aus diesem dargestellt. Reines Guajakol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Eugenol, $C_6H_3(OH) \cdot OCH_3 \cdot C_2H_5$, ist Guajakol, in welchem ein H-Atom des Benzolkernes durch den Allylrest — C_3H_5 ersetzt ist. Bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Nelkenöls (s. d.).

2. Resorcin, *Resorcium*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (1) *metadihydroxybenzol* (3), wurde zuerst beim Schmelzen mancher Harze (z. B. Galbanum, Asa foetida) mit Aetzkali erhalten. Die Schmelze enthält Resorcinkalium; sie wird in Wasser gelöst

*Die drei isomeren dreiatomigen Phenole. Sie sind durch ihre verschiedenen Eigenschaften charakterisiert, indem die Moleküle
 derselben trotz gleicher Molekulargewichte verschiedenartig sind, je nachdem die drei H-Atome im Benzolkern durch die OH-Gruppen
 ersetzt sind. Die isomeren dreiatomigen Phenole sind: 1. Resorcin, 2. Hydrochinon, 3. Pyrogallol.*

Dreiatomige Phenole. 437

und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Ausschütteln mit Aether wird der Lösung das Resorcin entzogen. Dasselbe bleibt nach dem Verdampfen des Aethers zurück und wird durch Sublimation gereinigt. Gegenwärtig gewinnt man es durch Schmelzen von Metabenzoldisulfosäure mit Aetzkali. — Das Resorcin bildet farblose Kristalle von nur sehr schwachem Geruch. Es schmilzt bei 110—111° C. und siedet bei 271° C. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Wässrige Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bromwasser fällt aus ihnen unlösliches weißes Tribromresorcin $C_6H_2Br_3(OH)_2$. Erwärmt man 0,05 g Resorcin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelkarminrote Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Natronlauge grün fluoresziert. (Identität.)

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen findet es in der Medizin Verwendung; vor dem Phenol hat es die Vorzüge, daß es wenig giftig und in Wasser leicht löslich ist. In der Technik dient es namentlich zur Darstellung von Farbstoffen, z. B. zur Fabrikation des Fluoresceins, der beliebten Eosinfarben und vieler Azofarbstoffe. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

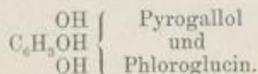
3. Hydrochinon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (1), wurde zuerst durch Destillation von *Paradiocetylbenzol* Chinasäure erhalten. Es entsteht ferner aus Arbutin, einem in den Blättern von *Arbutus uva Ursi* vorkommenden Glykosid durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren



Es kristallisiert aus Wasser in farblosen rhombischen Prismen, die bei 169° C. schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. 1 Tl. Hydrochinon löst sich in 20 Tl. kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser auf. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak rotbraun gefärbt. Fügt man zur wässrigen Lösung Eisenchlorid, so entsteht unter Auftreten des chlorähnlichen Chinongeruches eine aus prachtvollen, kantharidenglänzenden Kristallen bestehende Ausscheidung von Chinhydron. Seiner antiseptischen und antipyretischen Wirkungen wegen findet es zuweilen medizinische Verwendung. Entwickler in der Photographie!

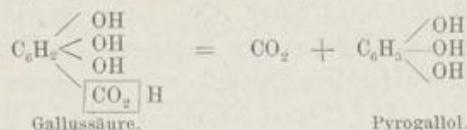
Dreiatomige Phenole. *B. 129*

Dieselben entstehen aus dem Benzol durch Ersetzung dreier H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen.



Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3), *Pyrogallolum*, Pyrogallus-

säure, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure auf 210° C. Dieselbe spaltet sich in Pyrogallol und Kohlendioxyd.



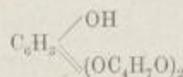
Das erhaltene Rohprodukt wird durch Sublimation oder durch Umkristallisieren aus Aether gereinigt. Die Pyrogallussäure bildet sehr leichte, weiße, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmack, die sich in 1,7 Thl. Wasser zu einer klaren, farblosen, neutralen Flüssigkeit auflösen. In Alkohol und Aether sind sie gleichfalls leicht löslich, nicht aber in reinem Chloroform. Sie schmelzen bei 131° C. und sublimieren bei etwa 210—220° C. unzersetzt und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Chemisch charakterisiert sich die Pyrogallussäure als Phenol; sie gibt mit ätzenden Alkalien Salze. Außerdem ist sie ausgezeichnet durch ein bedeutendes Reduktionsvermögen, namentlich in alkalischer Lösung. Konz. Lösungen derselben in Natronlauge entziehen nicht nur der Luft allen Sauerstoff, sondern wirken auch auf eine ganze Reihe von sauerstoffhaltigen Körpern reduzierend ein. Dabei wird natürlich die Pyrogallussäure selbst oxydiert, zugleich nimmt sie eine braune Färbung an. — So werden durch alkalische Pyrogallussäurelösungen Silbersalze, Goldsalze, Quecksilbersalze augenblicklich zu den betreffenden Metallen reduziert. Auf Grund dieser Eigenschaft findet die Pyrogallussäure Anwendung in der Photographie und zu Haarfärbemitteln, zum Wäschezeichnen etc. Durch Ferrosulfat werden Pyrogallussäurelösungen schwarzblau, durch Eisenchlorid rot gefärbt. —

Wegen ihrer antiseptischen und reduzierenden Eigenschaften wird sie bisweilen äußerlich als Arzneimittel verwendet. Sie gehört indes keineswegs zu den unschuldigen Arzneistoffen, da sie schon in Dosen von 1—2 g toxische Eigenschaften hat. Bei der Aufbewahrung ist die Pyrogallussäure sorgfältig vor Luft, Licht und Staub zu schützen, da sie andernfalls leicht braune Färbung annimmt.

Gallacetophenon. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{CO})(\text{OH})_3$, durch Erhitzen von Pyrogallol mit Eisessig + Zinkchlorid auf 150° C. erhalten, wird als ungiftiger Ersatz des Pyrogallols arzneilich verwendet. Gelbe, bei 170° C. schmelzende Blättchen.

Phloroglucin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (1, 3, 5), ist mit Pyrogallol isomer und wurde zuerst durch Destillation einiger Harze erhalten. Die Holzsubstanz wird durch eine Lösung von Phloroglucin in Salzsäure tiefrot gefärbt. Der Dibutyryläther des Phloroglucins, Filicin oder



Filixsäure genannt, ist in dem Wurzelstock von *Aspidium filix mas* enthalten, daher ein Bestandteil des Extractum Filicis.

Alkohole und Aldehyde. ^{15. 151}

Die wahren Alkohole der aromatischen Reihe leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxylgruppen in Seitenketten ab. Es werden also wirkliche Alkohole nur von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, d. h. von den Homologen des Benzols, derivieren können (s. S. 430).

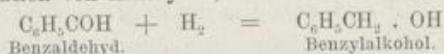
Mit den Phenolen sind die Alkohole isomer, sie unterscheiden sich von jenen aber durch ihr verschiedenes chemisches Verhalten, nach welchem sie die größte Uebereinstimmung mit den Alkoholen der Fettreihe zeigen. Die primären gehen bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren, die sekundären in Ketone über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Kalilauge auf die in der Seitenkette chlorierten Kohlenwasserstoffe, z. B.



2. Durch Reduktion von Aldehyden, z. B.



Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, ist als Benzoessäurebenzylester im Peru- und Tolubalsam enthalten und wird aus Benzylchlorid oder durch Reduktion des Benzaldehydes (Bittermandelöl) gewonnen. Er bildet eine farblose, bei 206° C. siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er in Benzaldehyd, dann in Benzoessäure über.

Saligenin, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$ (1, 2), Orthooxybenzylalkohol, entsteht durch Spaltung des Salicins, synthetisch durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol in alkalischer Lösung. Weiße, glänzende, bei 82° C. schmelzende Tafeln, in heißem Wasser leicht löslich. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Findet arzneiliche Verwendung.

Toluylalkohole, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren sind die Ortho- und die Paraverbindung fest, die Metaverbindung ist flüchtig.

Kuminalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$, wird aus dem im römischen Kümmelöl enthaltenen Kuminaldehyd durch Reduktion erhalten. Angenehm riechende, bei 243° C. siedende Flüssigkeit.

Anisalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$ (1), entsteht aus dem in Anisöl ent-

haltenen Anisaldehyd durch Reduktion und bildet glänzende Prismen, die bei 25° C. schmelzen und bei 258° C. sieden.

5133 Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHO$, künstliches Bittermandelöl, wird gegenwärtig durch Erhitzen von Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ mit Wasser auf 150° C. gewonnen.

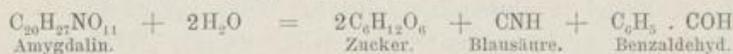


In reinem Zustande bildet der Benzaldehyd eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch, welche bei 179° C. siedet. Er löst sich in etwa 30 Th. Wasser klar auf, in Alkohol und in Aether ist er in jedem Verhältnis löslich. Durch Reduktion geht er in Benzylalkohol über, durch Oxydation, welche schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft erfolgt, wird er in Benzoesäure verwandelt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien gibt er kristallisierende Verbindungen und unterscheidet sich dadurch von dem ähnlich riechenden Nitrobenzol.

Früher wurde der Benzaldehyd (das künstliche Bittermandelöl) durch Destillation von bitteren Mandeln gewonnen; ein so erhaltenes Produkt ist stets blausäurehaltig und daher mehr oder weniger giftig. Durch Behandeln mit dünner Kalilauge kann ihm die Blausäure entzogen werden. Benzaldehyd an und für sich ist nicht giftig.

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser. Die bitteren Mandeln enthalten neben fettem Oele etwa 3% Amygdalin und außer anderen Eiweißstoffen einen eiweißartigen, „Emulsin“ genannten Körper von fermentativen Eigenschaften.

Das Amygdalin ist ein Glykosid und zerfällt bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren oder gewisser Fermente in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd.



Das Emulsin nun ist ein solches Ferment, welches die Spaltung des Amygdalins in die angeführten Körper zu bewirken im stande ist. Bei Abwesenheit von Wasser wirken Amygdalin und Emulsin aufeinander nicht ein, die Spaltung findet aber statt, wenn Wasser hinzutritt.

Darstellung. 12 Th. bitterer, von Bruchstücken freier Mandeln werden in ein gröbliches Pulver verwandelt und durch Pressen bei gewöhnlicher Temperatur vom fetten Oele soviel wie möglich befreit. Der Pressrückstand wird fein gepulvert und in einer geräumigen Destillierblase mit 20 Th. Wasser zu einem Brei sorgfältig angerührt. Man dichtet das Destillationsgefäß und überläßt das Ganze 12 Stunden sich selbst. Während dieser Zeit hat das Emulsin Gelegenheit, auf das Amygdalin einzuwirken. Nach Verlauf von 12 Stunden ist die Spaltung des Amygdalins sicher vollendet. Man destilliert nun, am besten, indem man gespannten Wasserdampf in den in der

Blase enthaltenen Brei einleitet, unter möglichst guter Kühlung (durch Eis) 9 Teile ab, indem man das Destillat in einer Vorlage sammelt, welche 3 Tl. Spiritus enthält. Man stellt hierauf den Gehalt des Destillates an Blausäure fest und verdünnt dasselbe mit einer Mischung von 1 Tl. Spiritus und 3 Tl. Wasser so weit, daß 1000 Tl. Bittermandelwasser 1 Tl. Blausäure enthalten.

Das Bittermandelwasser ist nach dem eben Gesagten eine Auflösung von Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) in stark verdünntem Alkohol. Die Anwesenheit von Blausäure zeigt sich dadurch, daß nach Zufügung von etwas Ammoniak durch Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat ein Niederschlag von weißem Cyansilber AgCN entsteht, das in Ammoniak leicht löslich ist. Das Vorhandensein von Benzaldehyd erkennt man daran, daß das Bittermandelwasser auch nach dem Versetzen mit Silbernitrat im Ueberschuß seinen Bittermandelgeruch behält, denn nur die Blausäure, nicht aber der Benzaldehyd wird durch Silbernitrat gebunden. — Der Benzaldehyd ist zum Teil als solcher, zum Teil auch, mit der Blausäure verbunden, als Benzaldehydcyanhydrin vorhanden, s. unten.

Auch andere Vegetabilien, z. B. die Blätter von *Prunus Laurocerasus*, enthalten Amygdalin und geben daher bei der Destillation Wasser analoger Zusammensetzung.

Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

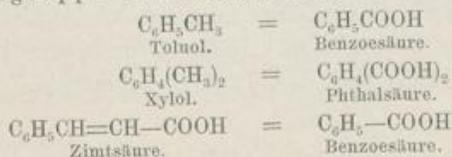
Benzaldehydcyanhydrin, Benzaldehydcyanhydrat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{CN})$. Benzaldehyd und Blausäure vereinigen sich auch in wäßriger Lösung miteinander zu einem Benzaldehydcyanhydrat oder Benzaldehydcyanhydrin genannten Körper. Dieser ist daher stets im Bittermandelwasser enthalten, wird aber durch Einwirkung von Alkalien in Benzaldehyd und Blausäure gespalten (s. S. 335).

Säuren. B. 136.

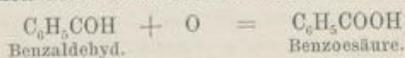
Die aromatischen Säuren leiten sich vom Benzol dadurch ab, daß Wasserstoffatome durch Karboxylgruppen — COOH ersetzt werden, und zwar kann die Ersetzung entweder im Kern oder in den Seitenketten stattfinden. — Je nach Anzahl der vorhandenen Karboxylgruppen sind die Säuren einbasisch, zweibasisch u. s. w.

Allgemeine Bildungsweisen.

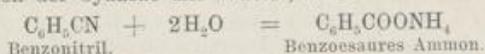
1. Durch Oxydation Seitenketten enthaltender aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dabei wird jede Seitenkette, sie sei so lang und konstituiert wie sie wolle, in die Karboxylgruppe verwandelt. Es geben daher bei energischer Oxydation



2. Durch Oxydation der aromatischen Alkohole und Aldehyde, z. B.



3. Durch Kochen der Cyanide mit Wasser, z. B.



Die aromatischen Säuren sind meist feste Körper. In Wasser sind sie meist schwer löslich und werden daher durch Mineralsäuren aus ihren Salzlösungen in der Regel abgeschieden.

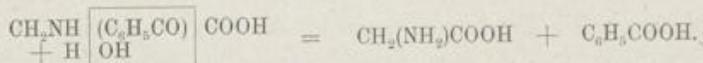
Einbasische Säuren.

Benzoessäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, *Acidum benzoicum*, kommt fertig gebildet in einigen Harzen, namentlich im Benzoeharz vor. Perubalsam, Tolubalsam und Ylang-Ylangöl enthalten Ester der Benzoessäure. Endlich ist ein Derivat der Benzoessäure, die Hippursäure oder das Benzoylglykokoll, im Harn der Pflanzenfresser enthalten.

Darstellung. 1. Aus Benzoeharz auf nassem Wege. Grobgepulvertes Benzoeharz wird mit einem Ueberschuß frisch bereiteter Kalkmilch einige Tage erwärmt, dann einige Zeit gekocht. Die Flüssigkeit wird noch warm filtriert und das Filtrat, welches Calciumbenzoat enthält, mit Salzsäure versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Die ausgeschiedene Säure wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

2. Aus Hippursäure. Pferdeharn wird mit Natriumkarbonat soweit neutralisiert, daß er nur ganz schwach sauer reagiert. Man dampft ihn dann auf $\frac{1}{2}$ seines Volumens ein, fügt Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu und stellt ihn beiseite. Nach einigen Tagen haben sich Kristalle von Hippursäure abgeschieden. Man sammelt dieselben, löst sie in salzsäurehaltigem Wasser auf und kocht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach dem Erkalten kristallisiert die Benzoessäure heraus und wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Von der Essigsäure CH_3COOH leitet sich die Amidoessigsäure oder das Glykokoll $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ab. In diesem können die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch Säurereste vertreten werden. Tritt z. B. der Rest der Benzoessäure, der Benzoylrest $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—}$ für ein H-Atom ein, so erhält man das Benzoylglykokoll $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{COOH}$ oder die Hippursäure; — durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt dieselbe unter Wasseraufnahme in Glykokoll und Benzoessäure.



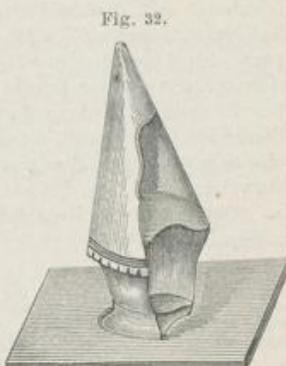
3. Künstlich durch Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure; ferner durch Erhitzen von Phthalsäure mit Aetzkalk, wobei sich benzoesaures Calcium und kohlenensaures Calcium bilden.

Die nach den angeführten Methoden gewonnene Benzoessäure kann zwar in sehr reinem Zustande erhalten werden, indessen dürfen so hergestellte Präparate pharmazeutische Verwendung nicht finden; die von dem Arzneibuche rezipierte Benzoessäure ist vielmehr lediglich durch Sublimation von Benzoeharz darzustellen. Reine Benzoessäure bildet farblose, beinahe geruchlose Kristalle, die bei 120°C . schmelzen. Sie siedet bei 250°C . ohne Zersetzung.

4. *Acidum benzoicum e resina.* Zur Darstellung mischt man gröblich gepulvertes Benzoeharz, welches von Zimtsäure frei sein muß, mit etwa gleichen Teilen Seesand oder Infusorienerde und unterwirft das Gemisch der Sublimation. Für kleine Mengen benützt man als Apparat einen eisernen Pillenmörser, über welchen eine

Papierdüte gestülpt ist, über den Mörser hat man außerdem ein stark poröses Papier zu binden, um zu verhindern, daß die etwa zurückfallenden Kristalle in den Mörser gelangen. Für Gewinnung größerer Mengen existieren besondere Apparate. — Die Sublimation nimmt man auf einem Sandbade erst bei gelinder, dann bei gesteigerter Temperatur vor. Nach dem Erkalten finden sich die Benzoesäurekristalle an der Papierdüte hängend vor. Der Sublimationsrückstand kann zu kosmetischen und Räucherzwecken benützt werden.

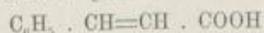
Die Benzoesäure des Arzneibuches ist nicht reine Benzoesäure, sondern enthält gewisse brenzliche Produkte, welche ihr Geruch und Färbung verleihen. — Der hohe Preis des Benzoeharzes und der aus ihm dargestellten Benzoesäure ist Veranlassung zu mannigfachen Fälschungen. Am bequemsten ist natürlich eine Fälschung mit der billigen künstlichen Säure und, falls die Fälschung in der Weise erfolgt, daß man die künstliche Säure gleich dem zu sublimierenden Harze zusetzt, so ist sie nur schwer nachzuweisen. Es empfiehlt sich daher, den Bedarf an diesem Präparat durch eigene Darstellung zu decken.



Die officinelle Benzoesäure aus Harz bildet gelbliche oder gelbbraune Blättchen oder Nadeln von seidenartigem Glanze und zugleich benzoeartigem und empyreumatischem Geruch. Sie löst sich in 370 Tl. kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser auf. In Alkohol, Chloroform und Aether ist sie reichlich löslich, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Die Dämpfe der Benzoesäure reizen die Schleimhäute und erregen Husten und Niesen. Im Reagenszylinder erhitzt, schmilzt die Benzoesäure zunächst zu einer gelblichen oder bräunlichen Flüssigkeit, dann aber verflüchtigt sie sich entweder gänzlich oder mit Hinterlassung eines nur geringen kohligen Rückstandes. Der obere, kältere Teil des Glases ist mit feinen Kristallnadeln bedeckt.

Prüfung. Wird 0,2 g Benzoesäure mit 20 ccm Wasser und 1 ccm Normalkalilauge übergossen und unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen, so entsteht in der klar abgegossenen Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Ferrichloridlösung ein schmutzgrüner (rosaroter) Niederschlag. In der Regel ist auch die über diesem sich absetzende Flüssigkeit rosarot gefärbt. (Soll beweisen, daß aus Harz sublimierte Benzoesäure vorliegt; die Rosafärbung durch Eisenchlorid erfolgt durch die Anwesenheit der aus dem Harz stammenden brenzlichen Beimengungen.) — Wird 1 Tl. der Säure mit einer Lösung von 1 Tl. Kaliumpermanganat und 10 Tl. Wasser in einem lose verkorkten Reagierzylinder schwach erwärmt, so soll nach dem Erkalten beim Oeffnen kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten (diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Zimtsäure [aus Sumatrabenzoe]; letztere von der Formel



enthält eine Seitenkette, welche bei der Oxydation in die Karboxylgruppe übergeht. Als Endprodukt der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist also Benzoesäure zu erwarten. Vorher aber bildet sich intermediär Benzaldehyd, welcher am Geruch kenntlich ist). — 0,1 g Benzoesäure soll mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe

bis bräunliche, trübe Lösung geben (reine Benzoesäure gibt farblose Lösung); wird durch Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure die Benzoesäure wieder ausgeschieden und die Mischung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so soll die Flüssigkeit nach Verlauf von 4 Stunden fast farblos sein. (Bezieht sich auf eine Verfälschung mit Benzoesäure anderer Herkunft. Reine Benzoesäure nämlich reduziert Kaliumpermanganat kaum, wohl aber, das brenzliche Bestandteile enthaltende Präparat des Arzneibuches.) — 0,2 g Benzoesäure werden mit 0,3 g chlorfreiem Calciumkarbonat unter Zusatz von etwas Wasser gemischt, eingetrocknet und geglüht. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf 10 ccm verdünnt. Diese Flüssigkeit soll durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt werden. Starke Trübung würde einen hohen Chlorgehalt anzeigen. Dieser würde darauf hinweisen, daß dem Präparat Benzoesäure aus Toluol beigemischt worden ist. Diese ist gewöhnlich aus Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$ bereitet und in diesem Falle stets chlorhaltig.

Als einbasische Säure liefert die Benzoesäure nur neutrale Salze. Die Salze heißen „Benzoate“.

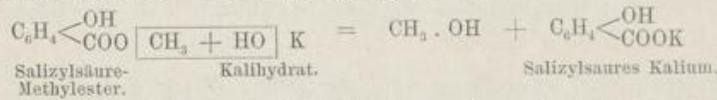
Natriumbenzoat, C_6H_5COONa , *Natrium benzoicum*, wird durch Sättigen von Benzoesäure mit Natriumkarbonat oder -bikarbonat erhalten. Es bildet ein trockenes weißes Pulver, das in 1,5 Tl. Wasser, schwieriger in Spiritus löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und verbrennt dann unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, der hauptsächlich aus Natriumkarbonat besteht. Die 10%ige wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und gebe beim Ansäuern mit Salzsäure einen Brei von Benzoesäurekristallen, welche in Aether löslich sind.

Ammoniumbenzoat, $C_6H_5COONH_4$, *Ammonium benzoicum*, entsteht durch Sättigen von Benzoesäure mit Ammoniak. Das benzoesaure Eisenoxyd, $(C_6H_5COO)_3Fe$, ist ein in Wasser unlöslicher, braungelber Niederschlag.

Oxysäuren.

B. 145.
 H. 145.
 H. 145.
 H. 145.
 H. 145.

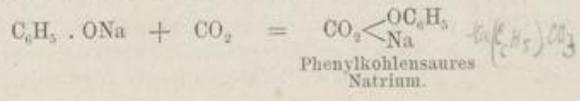
Salizylsäure, C_6H_4 $\begin{matrix} OH \\ \diagup \\ COOH \end{matrix}$ (1), Orthoxybenzoesäure, *Acidum salicylicum*, kommt als Salizylsäuremethylester im ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergreenöl) vor und wurde aus diesem früher durch Behandeln mit Kalilauge gewonnen.



Gegenwärtig wird sie fabrikmäßig in großem Maßstabe aus Phenol (Karbolsäure) dargestellt. *(aus Kolbe)*

Darstellung. Man vermischt geschmolzenes Phenol mit so viel konzentrierter Natronlauge, als zur Bildung von Phenolnatrium C_6H_5ONa erforderlich ist, und dampft die Lösung zur Trockne. Das resultierende staubig-pulverige Phenolnatrium wird in einer metallenen Retorte auf 100° C. erhitzt und nun einem Strome trockener Kohlensäure ausgesetzt. Die Temperatur wird sehr allmählich gesteigert. Bei 180° C. beginnt Phenol überzugehen. Man läßt sie nun rasch bis 220° C. steigen und erhält sie zuletzt auf 250° C., bis Phenol nicht mehr überdestilliert. Es ist jetzt Natriumsalizylat entstanden. Der Vorgang ist folgender:

Aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht zunächst phenylkohlensaures Natrium



Beim raschen Erhitzen lagert sich das phenylkohlensaure Natrium zu salizylsaurem Natrium um.



Das gebildete Natriumsalizylat wird in Wasser gelöst, aus der Lösung wird die in Wasser schwer lösliche Salizylsäure durch Salzsäure gefällt und durch Umkristallisieren aus Wasser oder durch Dialyse gereinigt. Letzteres Verfahren liefert das reinste, im Handel als *Acidum salicylicum dialysatum* vorkommende Produkt.

Wesentlich ist, daß zur Darstellung Natriumhydrat benützt wird; bei Anwendung von Kaliumhydrat resultiert nicht Orthoxybenzoesäure oder Salizylsäure, sondern die von dieser verschiedene Paraoxybenzoesäure.

Die Salizylsäure bildet weiße, leichte, nadelförmige Kristalle oder ein weißes kristallinisches Pulver. Sie besitzt adstringierenden, süßsäuerlichen Geschmack und löst sich in 500—600 Tl. Wasser mittlerer Temperatur auf. Viel leichter löst sie sich in heißem Wasser und heißem Chloroform, am leichtesten in Spiritus und Aether. Sie schmilzt bei etwa 157° C. und kann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Beim schnellen Erhitzen spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.



Ihre wäßrige oder alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine, lange Zeit beständige violette Färbung; in großer Verdünnung erscheint dieselbe mehr violettrotlich. Da die Salizylsäure sehr zur Zersetzung in Phenol neigt, auch eine Verunreinigung mit diesem durch ihre Darstellung möglich ist, so erscheint es geboten, auf dieses zu prüfen, umsomehr, als Salizylsäure ein sehr mildes, Phenol aber ein sehr stark wirkendes Mittel ist. Ein Gehalt an Phenol verrät sich übrigens meist schon durch den charakteristischen Geruch und durch eine rötliche Färbung des Präparates.

Prüfung. In dem 6fachen Gewicht reiner konz. Schwefelsäure soll sich die Salizylsäure in der Kälte ohne Färbung auflösen (Verunreinigungen würden bräunliche Färbung veranlassen). — Werden 0,5 g Salizylsäure in 10 ccm einer 10%igen Natriumkarbonatlösung gelöst und die filtrierte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so soll derselbe beim Verdampfen keinen nach Karbolsäure riechenden Rückstand hinterlassen (Phenol, da dieses nur mit ätzenden, nicht aber mit kohlensauren Alkalien Salze bildet). — Die alkoholische Lösung der Salizylsäure soll beim freiwilligen Verdunsten vollkommen weiße Kristalle hinterlassen. (Eine Färbung, namentlich der Ränder, würde auf Verunreinigungen deuten.) — Die in 10 Tl. Weingeist gelöste Salizylsäure soll nach dem Ansäuern mit nur wenig Salpetersäure durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chlor würde weiße Trübung verursachen).

Die Salizylsäure ist eine einbasische Säure, denn sie enthält nur eine Carboxylgruppe. Ihre Salze, „Salizylate“ genannt, entstehen dadurch, daß das H-Atom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird. Unter Umständen kann aber auch noch das H-Atom der OH-Gruppe durch

Metall vertreten werden, wie z. B. das Dinatriumsalizylat $C_6H_4 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{COONa} \end{matrix}$ zeigt, indessen sind die so zusammengesetzten Salze nicht sehr beständig. Pharmazeutisch das wichtigste ist das Natrium Salz.

Natriumsalizylat, $C_6H_4(OH) \cdot COONa + \frac{1}{2}H_2O$, *Natrium salicylicum*. Darstellung. 100 Tl. Salizylsäure werden in etwa 300 Tl. 50%igem Alkohol gelöst und hierauf nach und nach mit 60–61 Tl. Natriumbikarbonat versetzt. Die noch schwach sauer reagierende Lösung wird filtriert und möglichst rasch zur Trockne gebracht. Diese Vorschrift ist streng einzuhalten, da ein Abweichen von derselben ein gefärbtes, unbrauchbares Präparat liefert.

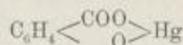
Das Natriumsalizylat bildet weiße, glänzende, kristallinische Schüppchen, die sich in 0,9 Tl. Wasser oder 6 Tl. Weingeist lösen. Die konzentrierte wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt; Salzsäure scheidet aus ihr weiße, in Aether leicht lösliche Kristalle von Salizylsäure aus. Die verdünnte Lösung (1 : 1000) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Beim Erhitzen hinterläßt das Salz einen kohligen Rückstand, der auf Zusatz von Säuren aufbraust (kohlen saures Natrium) und die nicht leuchtende Flamme gelb färbt (Natriumflamme).

Prüfung. Die konzentrierte wäßrige Lösung reagiere schwach sauer; sie sei farblos und röte sich beim kurzen Beiseitstellen nur ganz schwach. (Unterschied von Dinatriumsalizylat.) — Von konzentrierter reiner Schwefelsäure werde das trockene Salz ohne Aufbrausen (Natriumkarbonat) und ohne Färbung (organische Verunreinigungen, z. B. Zucker) gelöst. — Die 5%ige wäßrige Lösung werde weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Schwefelwasserstoffwasser (Metalle), noch nach Zufügung von Salpetersäure und nach dem Auflösen der dadurch abgeschiedenen Kristalle in Weingeist, durch Silbernitrat getrübt (Chlor).

Wismutsalizylat (basisches), $C_6H_4(OH)CO_2 \cdot Bi(OH)_2$, *Bismutum subsalicylicum*, wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Wismuthydroxyd $[Bi(OH)_3]$ mit 1 Mol. Salizylsäure bei Gegenwart von Wasser.

Farbloses, lockeres, mikrokristallinisches Pulver, in Wasser fast unlöslich. Es enthält 63% Wismutoxyd und sei frei von Wismutnitrat. Wird als Darmantiseptikum angewendet.

Quecksilbersalizylat (sekundäres), *Hydrargyrum salicylicum*,



wird durch Erwärmen von gelbem Quecksilberoxyd mit Salizylsäure und Wasser erhalten. Weißes, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in Natronlauge und in Alkalichloriden, z. B. Kochsalz.

Salol, Salizylsäurephenylester, *Phenylum salicylicum*, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2C_6H_5$, entsteht aus Salizylsäure und Phenol unter dem Einflusse wasserentziehender Agentien (Kaliumbisulfat, Phosphorpentachlorid u. s. w.).



Weißes, kristallinisches Pulver, Schmelzpunkt $42^\circ C$, fast unlöslich in Wasser, löslich in 10 Tl. Weingeist oder 0,3 Tl. Aether, auch in Chloroform. Die weingeistige Lösung gibt mit verdünnter Eisenchloridflüssigkeit violette Färbung. Salol, mit 50 Tl. Wasser geschüttelt, gebe ein Filtrat, welches weder durch Eisenchlorid (Salizylsäure = violette Färbung), noch durch Baryumnitrat (weißer N. = Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (weißer N. = Chlor) verändert werden darf.

Saccharin, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown SO_2 \end{matrix} > NH$, Benzoesäuresulfinid, Orthosulfamidobenzoessäureanhydrid.

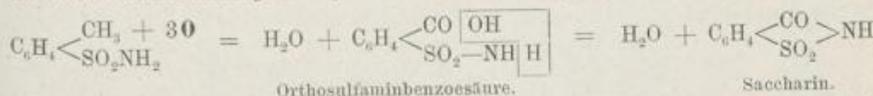
Toluol wird durch Schwefelsäure sulfoniert und die gebildete o-Toluolsulfonsäure durch Chlorphosphor in o-Toluolsulfochlorid übergeführt:



Das entstandene o-Toluolsulfochlorid wird durch Behandeln mit Ammoniak in o-Toluolsulfamid verwandelt:



und dieses durch Kaliumpermanganat zu Saccharin oxydiert.



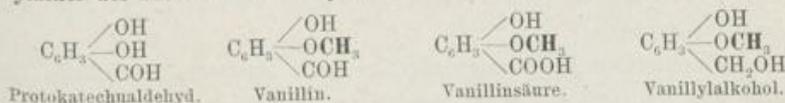
Farbloses, kristallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer löslich. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, ca. 600mal süßer als Zucker. Der Verkauf des Saccharins unterliegt gesetzlichen Beschränkungen.

Saccharin, leicht löslich, ist das Natriumsalz $C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 \cdot CO_2Na$.

Bioxybenzoessäure, $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup (OH)_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, Protokatechusäure, entsteht durch Schmelzen vieler Harze, z. B. Benzoe, Myrrha, Asa foetida, mit Kalihydrat.

Der dieser Säure entsprechende Protokatechualdehyd, $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup (OH)_2 \\ \diagdown CHO \end{matrix}$, steht

in engster Beziehung zum Vanillin. Letzteres bildet den aromatischen Bestandteil der Vanille und wurde künstlich zuerst aus dem im Kambialsaft aller Koniferen enthaltenen Glykosid Coniferin dargestellt. Gegenwärtig wird es durch Oxydation des Eugenols (s. S. 436) dargestellt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es ein Methyläther des Protokatechualdehydes.



Piperonal, Methylenprotokatechualdehyd, $C_6H_3(O_2CH_2) \cdot CHO$, Heliotropin, wird durch Oxydation von Safrol mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure dargestellt und bildet farblose, bei 37° C. schmelzende, nach Heliotrop riechende Kristalle. Wird in der Parfümerie verwendet.

Trioxybenzoessäuren, $C_6H_2 \begin{matrix} \diagup (OH)_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$.

Die für den Pharmazeuten wichtigste der theoretisch möglichen Säuren dieser Zusammensetzung ist die Gallussäure.

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, *Acidum gallicum*, ist im freien Zustande in den Galläpfeln, im Tee, in den Divi-Divischoten (Früchten von *Caesalpinia coriaria*), in der Granatwurzel und in anderen Pflanzen enthalten, ferner kommt sie mit Zucker verbunden als Glykosid in ver-

verschiedenen Gerbsäuren (siehe diese) vor. Man erhält sie aus Galläpfelpulver, indem man dieses mit Wasser einige Wochen lang stehen läßt, bis sich Schimmelbildung zeigt, wobei die gewöhnliche Gerbsäure (Tannin) unter Wasseraufnahme in Gallussäure übergeht; dieselbe Reaktion findet in kürzerer Zeit beim Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren statt. Die Gallussäure kristallisiert mit 1 Mol. H₂O in dünnen, seidenglänzenden Nadeln; sie löst sich in 100 Tl. kaltem oder 3 Tl. siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre wäßrigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tiefblau. Wegen ihrer Eigenschaft, Gold- und Silbersalze zu reduzieren, hat sie Anwendung in der Photographie zum Hervorrufen der Bilder gefunden. Sie schmilzt bei 240° C., bei weiterem Erhitzen spaltet sie sich in Kohlensäure und Pyrogallol (Pyrogallussäure)



Wismutsubgallat, C₆H₂(OH)₃CO₂ · Bi(OH)₃, *Dermatolum*, wird dargestellt durch Fällen einer Lösung von Wismuttrinitrat in Eisessig durch Natriumgallat oder durch Erwärmen von 1 Mol. Wismuthydroxyd [Bi(OH)₃] mit 1 Mol. Gallussäure und Wasser.

Gelbes, geruchloses Pulver, in Wasser unlöslich, löslich in Natronlauge. Dient als Trockenantiseptikum bezw. als Jodoformersatz. Es hinterläßt beim Glühen etwa 52% Wismutoxyd.

Wismutsubgallat: C₆H₂(OH)₃CO₂ · Bi(OH)₃

Gerbsäuren.

Unter Gerbsäuren oder Gerbstoffen versteht man eine Reihe in verschiedenen Vegetabilien vorkommender stickstofffreier Substanzen, welche mehr oder weniger zusammenziehend (adstringierend) schmecken, die Eigenschaft besitzen, Eiweißstoffe und Leims-substanzen zu fällen und mit dem Gewebe der tierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen (d. i. diese zu gerben).

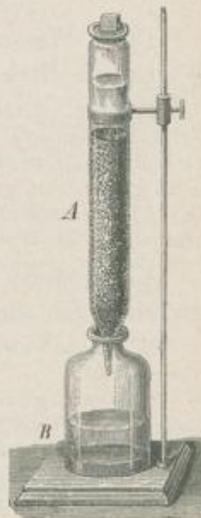
Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Gerbstoffe meist Glykoside der Gallussäure, d. h. esterartige Verbindungen derselben mit Zucker; sie spalten sich daher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure und Zucker. — Die gewöhnliche Gerbsäure oder das Tannin ist jedoch kein Glykosid, sondern ein extramolekulares Anhydrid der Gallussäure.

Gallusgerbsäure, C₁₄H₁₀O₉, gewöhnliche Gerbsäure, Digallussäure, *Acidum tannicum*, findet sich in großer Menge in den Galläpfeln. Letztere sind pathologische Konkrete, welche auf Blättern von Eichen durch den Stich der Gallwespe *Cynips Gallae tinctoriae* entstanden sind. Am reichsten an Gerbsäure sind die aus dem Orient stammenden Galläpfel. Für die beste Sorte gelten die aus Aleppo, ihnen fast gleichwertig sind die chinesischen.

Um die Gewinnung der Gerbsäure aus den Galläpfeln verstehen zu können, muß man sich klar machen, 1. daß Gerbsäure in absolutem Aether nahezu unlöslich ist, 2. daß alkoholischer Aether nur im Verhältnis seines Alkoholgehaltes lösend auf Gerbsäure einwirkt, 3. daß dagegen ein Wasser und Alkohol enthaltender Aether Gerbsäure sehr gut löst.

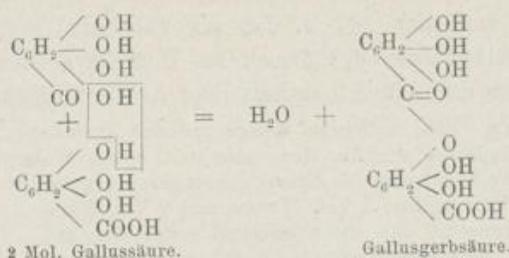
Gewinnung. Eine beliebige Menge gröblich gestoßener, aber vom feinen Pulver befreiter Galläpfel wird in den unten mit einem Wattepfropf geschlossenen und der Glasflasche B aufsitzenden Extraktionsapparat A gebracht und nun mit einer Mischung von 30 Vol. Aether, 5 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist so weit übergossen, daß die Flüssigkeit etwas über den Galläpfeln steht. Man verschließt das Gefäß mit einem gut passenden Korke. Nach 12–24 Stunden läßt man die Flüssigkeit ablaufen, gießt ein neues Quantum der Aethermischung auf und wiederholt diese Operation so oft, bis die Galläpfel erschöpft sind. Man schüttelt nun die vereinigten Auszüge mit etwa $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser, welches dem Aether fast alle Gerbsäure entzieht. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere wäßrige, dunkel gefärbte, enthält die Gerbsäure neben geringen Mengen Alkohol und Aether, die obere Schicht besteht aus Aether, welcher geringe Mengen Chlorophyll, Fett und andere Substanzen gelöst enthält. Man trennt beide Schichten durch einen Scheidetrichter. Durch Entwässern der ätherischen Flüssigkeit über Calciumchlorid und darauf folgende Destillation kann der größte Teil des Aethers wiedergewonnen werden, durch Verdunsten und Eindampfen der wäßrigen Gerbsäurelösung erhält man die Gerbsäure oder das Tannin, welches man nach sorgfältigem Trocknen in Pulverform bringt.

Fig. 33.



Im Handel kommt die Gerbsäure entweder als weißliches Pulver oder in Form glänzender Schüppchen (*Acidum tannicum levissimum*) vor. Sie löst sich in gleichen Teilen Wasser oder 2 Tl. Weingeist klar auf. Die Lösungen besitzen einen eigentümlichen loheartigen, aber nicht ätherischen Geruch; sie reagieren sauer und schmecken adstringierend. Sie löst sich ferner klar in 2 Tl. Glycerin auf; in absolutem Aether dagegen ist sie unlöslich. Aus ihrer 20%igen Lösung wird sie sowohl durch konz. Schwefelsäure als auch durch Kochsalz gefällt. Beide Substanzen wirken wasserentziehend; man könnte diesen Vorgang mit dem Aussalzen der Seifen und Farbstoffe vergleichen. Mit Eisenchlorid geben Gerbsäurelösungen einen blauschwarzen Niederschlag von Ferritannat, welcher durch konz. Schwefelsäure unter Entfärbung gelöst wird. Mit Bleisalzen entsteht unlösliches Bleitannat (*Plumbum tannicum*); überhaupt sind die Salze der Gerbsäure mit Schwermetallen durch Schwerlöslichkeit charakterisiert. Unlösliche Verbindungen gibt die Gerbsäure ferner mit Blut und Eiweiß — daher ihre Anwendung zum Stillen von Blutungen —, ferner mit fast allen Alkaloiden. Aus dem letzteren Grunde ist sie ein wertvolles Arzneimittel, das bei allen Vergiftungen mit Pflanzengiften in erster Linie gereicht wird. Chemisch ist sie aufzufassen als extramolekulares Anhydrid der Gallussäure. Zwei Moleküle Gallussäure — daher ihr Name Di-

gallussäure — vereinigen sich unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zur Gallusgerbsäure.



Durch Wasseraufnahme — z. B. beim Kochen mit verdünnten Säuren — geht die Gerbsäure wieder in Gallussäure über.

Prüfung. 2 ccm einer wässrigen Gerbsäurelösung (1 = 6) geben mit 2 ccm Weingeist gemischt eine klare Flüssigkeit (Trübung könnte Dextrin andeuten), diese Mischung werde auch durch Zusatz von 1 ccm Aether nicht getrübt (Zucker). — 0,5 g Gerbsäure gebe beim Veraschen keinen wägbaren Rückstand (mineralische Verfälschungen). 100 Tl. Gerbsäure sollen durch Trocknen bei $100^\circ C$. nicht mehr als 12 Tl. Wasser verlieren (unzulässiger Wassergehalt).

Von anderen in Pflanzen gefundenen Gerbsäuren seien nachstehende erwähnt. Sie sind jedoch sämtlich noch wenig untersucht.

Kinogerbsäure, im Kino enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Katechugerbsäure ist im Katechu (von Areca Catechu) enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Kaffeeogerbsäure ist in den Kaffeebohnen enthalten. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Eichengerbsäure, in der Eichenrinde enthalten. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelblau.

Chinagerbsäure kommt an die Chinaalkaloide gebunden in den Chinarinden vor. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

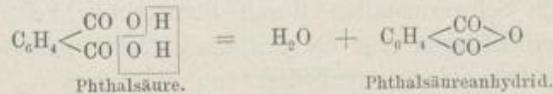
174.

Zweibasische Säuren.

Dieselben leiten sich vom Benzol und dessen Homologen dadurch ab, daß zwei Wasserstoffatome durch Karboxylgruppen vertreten sind.

Phthalsäuren, $C_6H_4 \begin{array}{l} < COOH \\ < COOH \end{array}$ Von den drei theoretisch möglichen Phthalsäuren ist namentlich die Orthophthalsäure wichtig.

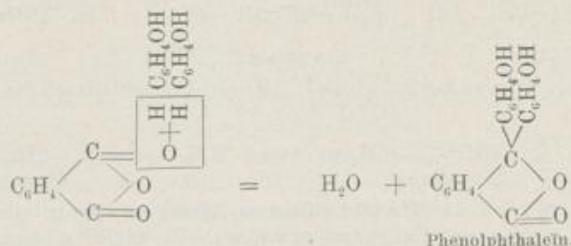
Orthophthalsäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} < COOH \text{ (1)} \\ < COOH \text{ (2)} \end{array}$ entsteht durch Oxydation des Naphthalins (s. dieses). Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen Prismen, welche bei $200^\circ C$. schmelzen. Beim höheren Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Phthalsäureanhydrid



Durch Erhitzen von phthalsäurem Calcium entsteht, wie wir sahen, benzoesaures Calcium (s. S. 442).

Phenolphthalein. Von besonderer Wichtigkeit ist in neuerer Zeit das Phthalsäureanhydrid für die Farbtechnik geworden, als Ausgangsmaterial für eine Reihe schöner Farbstoffe. Schmilzt man z. B. Phthalsäureanhydrid mit Phenolen

und wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink) zusammen, so tritt ein O-Atom der Phthalsäure mit zwei H-Atomen aus zwei Phenolmolekülen unter Wasserbildung aus und man erhält ein „Phthalein“ genanntes Derivat, im vorliegenden Falle das „Phenolphthalein“ $C_{20}H_{14}O_4$.

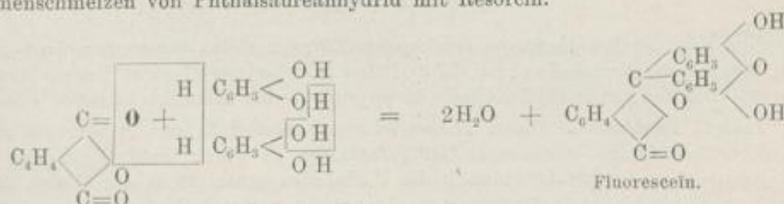


Das Phenolphthalein ist ein farbloser Körper, der alle Eigenschaften eines Phenols besitzt. Mit Alkalien gibt es Salze, welche schön violett gefärbt sind. Durch Säuren wird aus den gefärbten Lösungen wieder das farblose Phenolphthalein abgeschieden. Auf diesem Umstande beruht die Verwendung dieses Präparates als Indikator für Acidimetrie.

Tetraiodphenolphthalein, Nosophenum, Jodophen $C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5J_2OH)_2$, wird durch Einwirkung von Jod auf Lösungen des Phenolphthaleins erhalten und bildet ein gelbliches, bei 225°C . unter Jodabspaltung schmelzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, leichter in Aether und in Chloroform. Von Natronlauge wird es mit blauer Färbung gelöst; durch Zusatz von Säure wird wieder die ungefärbte Verbindung ausgefällt. Seinem ganzen Verhalten nach hat es den Charakter eines Phenols.

Das Natriumsalz des Tetraiodphenolphthaleins, das Tetraiodphenolphthaleinnatrium $C_6H_4CO_2 \cdot C(C_6H_5J_2ONa)_2$ findet unter dem Namen **Antinosin**, das Wismutsalz unter dem Namen **Eudoxin** als Antiseptikum Verwendung.

Resorcinphthalein, Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$, entsteht auf analoge Weise durch Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin.



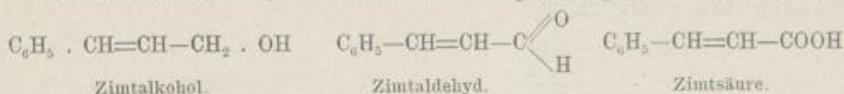
Das Fluorescein zeichnet sich durch eine prachtvolle grüne Fluoreszenz seiner alkalischen Lösungen aus, die noch in großer Verdünnung bemerkbar ist.

Läßt man auf in Eisessig gelöstes Fluorescein freies Brom einwirken, so werden vier H-Atome durch vier Bromatome ersetzt, man erhält das Tetrabromfluorescein $C_{20}H_6(Br)_4O_5$. Das Kaliumsalz dieses Körpers von der Formel $C_{20}H_6K_4(Br)_4O_5$ ist der unter dem Namen Eosin bekannte, prachtvoll rotfärbende Farbstoff.

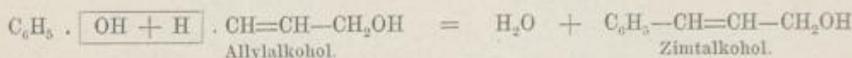
Tetraiodfluorescein, Eosinum jodatum, Jodeosin, $C_{20}H_6J_4O_5$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Eosin in alkalischer Lösung. — Braunrote Massen, in Wasser fast unlöslich, in Aether mit gelber Farbe löslich. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen sind prachtvoll rot gefärbt. Die Verwendung des freien Jodeosins als Indikator für die maÑanalytische Bestimmung der Alkaloide beruht auf folgenden Tatsachen: Jodeosin ist in Wasser unlöslich, von Aether wird es mit gelber Farbe gelöst. Wird die Flüssigkeit aber alkalisch, so entsteht das in Wasser mit prachtvoll roter Farbe lösliche Alkalisalz, während der Aether farblos wird.

157. **Ungesättigte Verbindungen.**

Sie entstehen dadurch, daß in das Benzol ungesättigte Seitenketten eintreten.



Zimtalkohol, Cinnamylalkohol, ist als Phenylderivat des Allylkoholes aufzufassen.



Kommt als Styracin (Zimtsäure-Cinnamyläther) im Styrax vor und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen. Er bildet seidenartig glänzende Nadeln, die bei 33° C. schmelzen und hyazinthenartig riechen.

Zimtaldehyd bildet den Hauptbestandteil des Oleum Cinnamomi und Oleum Cassiae Cinnamomi. Er besitzt den würzigen Geruch des Zimtöles und bildet eine farblose Flüssigkeit, die spezifisch schwerer als Wasser ist. Mit Natriumbisulfidlösung verbindet sich der Zimtaldehyd zu dem in Wasser löslichen Doppelsalz von hydrozimaldehydsulfosaurem Natrium mit Natriumbisulfid (siehe Zimtöl). Durch Oxydation geht er in Zimtsäure über.

Zimtsäure, Phenylakrylsäure, *Acidum cinnamyllicum*, kommt im Peru- und Tolubalsam, im Styrax und einigen Benzoesorten vor. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Zimtalkoholes oder des Zimtaldehydes und wird auch synthetisch dargestellt. Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen und geruchlosen Nadeln, die bei 133° C. schmelzen und bei 290° C. nicht ganz unzersetzt destillieren.

Die Orthonitrozimtsäure dient zur Darstellung des künstlichen Indigos.

Isomer mit der Zimtsäure ist die mit dem Atropin in Zusammenhang stehende Atropasäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, welcher die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}$ zukommt.

160. **Indigogruppe.**

Von den zur Indigogruppe gehörenden Körpern sollen außer dem Indigo hier noch besprochen werden Isatin, Indol und Skatol, weil diese Verbindungen als Produkte des tierischen Stoffwechsels in physiologischer Hinsicht Interesse bieten.

Indigo, Indicum. Dieser ausgezeichnete Farbstoff kommt in verschiedenen, in Ostindien und Afrika wachsenden *Indigofera*arten in Form eines Glykosides — des Indikans — vor. Die Gewinnung des Farbstoffes geschieht in der Weise, daß die Blätter und Zweige der *Indigofera*arten zerquetscht und mit Wasser übergossen einige Tage stehen gelassen werden. Es tritt nun infolge Einwirkung von Fermenten Spaltung ein, durch welche das Indikan in Zucker und Indigoweiß zerlegt wird. Das letztere oxydiert sich in Berührung mit der Luft zu Indigoblau, welches durch Schlämmen und Absetzen gesammelt wird.

Der im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge mehrerer Körper, von denen jedoch hier nur das Indigoblau von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ in Betracht gezogen werden kann. In den Handel gelangt er meist in derben Massen von dunkelblauer Farbe mit rötlichem kupferartigem Schimmer. Der Bruch ist muschelartig. — Seine Anwendung verdankt der Indigo der Schönheit und der Echtheit seiner Farbe. Nur wenige chemische Agentien greifen ihn an, bezw. lösen ihn auf. So löst er sich z. B. in starker Natronlauge, auch in sehr konz. Schwefelsäure. Beim Auflösen in dem letzteren Medium entsteht Indigoschwefelsäure; das Kaliumsalz und Natrium- salz derselben führen im Handel den Namen Indigokarmin. Das Färben mit Indigo geschieht meist durch die „Küpe“. In alkalischer Lösung wird nämlich das Indigoblau durch Reduktionsmittel (Traubenzucker, Ferrosulfat u. a.) zu farblosem Indigoweiß reduziert, welches schon durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Indigo- blau oxydiert wird. Zum Ausfärben erwärmt man gepulverten Indigo mit Wasser,

ätzenden Alkalien (Kalihydrat, Kalkhydrat) und Traubenzucker oder Ferrosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Durch die so erhaltene „Küpe“ zieht man die zu färbenden Gewebe und setzt sie sodann der Luft aus. Das gebildete Indigoweiß wird durch den Sauerstoff auf der Faser zu Indigoblau oxydiert, welches der Faser sehr fest anhaftet, und mit Berücksichtigung seiner anderen wertvollen Eigenschaften somit sehr echt ist. — Zur Zeit wird das Indigoblau künstlich auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Erhitzen von Anthranilsäure (= o-Amidobenzoessäure $C_6H_4(NH_2)CO_2H$) mit Glycerin und Aetzkali dargestellt. Da die Anthranilsäure verhältnismäßig wohlfeil aus Naphthalin gewonnen werden kann, so wird der künstliche Indigo den natürlichen in absehbarer Zeit verdrängen.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, unterscheidet sich in seiner Formel vom Indigo nur durch das Plus eines O-Atomes. Es entsteht auch bei der Oxydation des Indigo mit Salpetersäure und kristallisiert aus Wasser in glänzenden, gelbroten Blättchen. Aus Isatin bestehen die durch Salpetersäure hervorgebrachten gelben Flecken auf mit Indigo gefärbten Stoffen.

Indol, C_8H_7N , ist durch Reduktion von Indigoblau erhalten worden. Dieser Körper bildet sich auch im tierischen Organismus durch Einwirkung des Pankreassaftes auf Eiweißstoffe als Produkt der Darmverdauung. Durch den Harn erfolgt seine Abscheidung in Form indoxylschwefelsaurer Salze, aus denen durch Oxydation an der Luft Indigoblau sich bildet. Namentlich bei gewissen Krankheiten des Darmes ist die Menge des aus dem Harn sich abscheidenden Indigoblaues besonders groß.

Skatol, C_8H_7N , Methylindol. Im tierischen Organismus wird es gleichfalls durch die Pankreasverdauung aus Eiweiß gebildet und wird durch die Fäzes abgechieden. Es kristallisiert in weißen Blättchen, welche einen fäkalen Geruch besitzen. Im Harne ist es als Skatoxylschwefelsäure gefunden worden, welche gleichfalls zur Bildung von Indigoblau Veranlassung gibt.

Naphthalingruppe. 162.

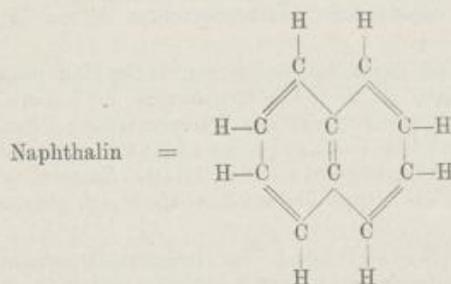
Naphthalin, $C_{10}H_8$. *Naphthalinum*.

Aus den zwischen 180 und 250° C. übergehenden Anteilen des Steinkohlenteeres, aus dem Schweröl, scheidet sich nach dem Erkalten ein fester Kohlenwasserstoff, das Naphthalin, aus. Um dasselbe zu reinigen, wird es zunächst von dem anhaftenden Oel durch Pressen befreit und hierauf der Sublimation unterworfen. Man erhält es so in großen, weißen, glänzenden Blättchen, welche bei 80° C. schmelzen, bei 218° C. sieden und einen eigentümlichen, durchdringenden Teergeruch besitzen. — Das Naphthalin verdampft übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist z. B. stets im Leuchtgas enthalten. Kristallinische Abscheidungen von Naphthalin in den Gasröhren geben namentlich in der kalten Jahreszeit häufig zu Verstopfungen Veranlassung. Die Dämpfe des Naphthalins verbrennen mit leuchtender, rußender Flamme.

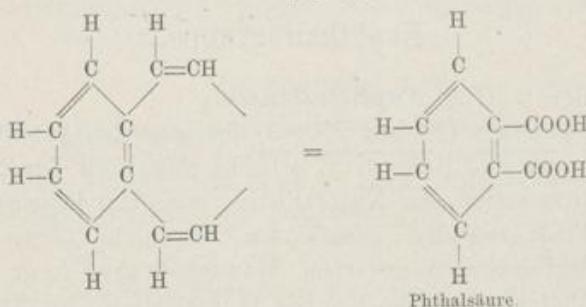
Für die Prüfung auf Reinheit ist wichtig, daß Naphthalin sich beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure selbst bei Wasserbadwärme gar nicht oder höchstens blaßrötlich färbt. Auch muß es während der Aufbewahrung, selbst unter der Einwirkung direkten Lichtes, ungefärbt bleiben (nicht näher bekannte, aus dem Teer stammende Verunreinigungen).

Früher war das Naphthalin ein lästiges Nebenprodukt der Teer-

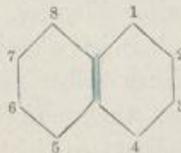
destillation. In neuerer Zeit jedoch findet es täglich steigende Verwertung. So wird es seines durchdringenden Geruches wegen als Schutz gegen niedere Tiere (Insekten) für Sammlungen etc. benutzt. Bei der Wundbehandlung wird es als wertvolles Antiseptikum gerühmt. — Endlich dient es in großem Maßstabe zur Fabrikation der Naphthalinderivate und einiger Farbstoffe. In chemischer Hinsicht gleicht es dem Benzol un- gemein. Es liefert völlig analoge Derivate wie dieses und kann selbst von diesem abgeleitet werden. Ueber seine Konstitution machen wir uns die Vorstellung, daß zwei Benzolkerne sich zu Naphthalin in nach- stehender Weise verbunden haben.



Bei der Oxydation entsteht aus dem Naphthalin Phthalsäure, in- dem nämlich einer der beiden Benzolkerne gesprengt wird und die nun vorhandenen Seitenketten in Karboxylgruppen verwandelt werden.

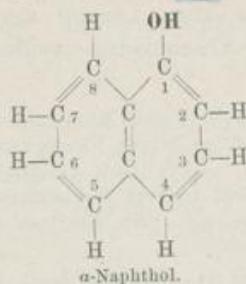


Auch bei den Derivaten des Naphthalins sind Isomerien möglich. Es sind nämlich die entstehenden Produkte voneinander verschieden, je nachdem ein eintretender Rest näher, oder entfernter der Bindungsstelle der beiden Benzolkerne eintritt. Bezeichnen wir die bei der Substituierung in Frage kommenden Kohlenstoffatome mit Ziffern, so ergibt sich,



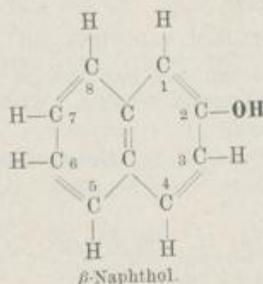
daß die Stellungen 1, 4, 5 und 8 untereinander identisch sind, denn sie sind in gleicher Weise um die Bindungsstelle der beiden Benzolkerne grup-

piert. Durch Substituierung der an diesen Kohlenstoffatomen stehenden H-Atome entstehen die α -Derivate, z. B.

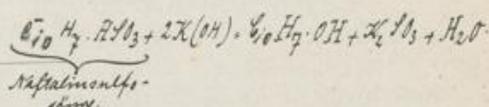


Die OH-Gruppe könnte ebenso gut an C₄, C₅ oder C₈ stehen.

Wird dagegen die Substitution an den mit 2, 3, 6 oder 7 bezeichneten Kohlenstoffatomen vorgenommen, so entstehen die β -Derivate, z. B.



Mit Stellung 2 sind identisch 3, 6 und 7.



Naphthole, C₁₀H₇ · OH.

Sie entsprechen dem vom Benzol sich ableitenden Phenol C₆H₅ · OH und werden technisch durch Schmelzen der Naphthalinsulfosäuren mit Kalihydrat gewonnen. Die α -Naphthalinsulfosäure liefert dabei α -Naphthol, die β -Naphthalinsulfosäure β -Naphthol.

α -Naphthol kristallisiert in phenolartig riechenden, seidenartig glänzenden Nadeln, die bei 94° C. schmelzen; — Siedepunkt liegt bei 280° C. In heißem Wasser ist α -Naphthol ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Medizinische Verwendung hat es bisher nicht gefunden; es ist giftiger als β -Naphthol.

Naphthol. *Naphtholum*, β -Naphthol, Betanaphthol, kristallisiert in glänzenden, weißen Blättchen, die bei 122° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether, schwer aber in heißem Wasser lösen. Der Siedepunkt liegt bei 285—286° C. Es gibt mit 1000 Tl. kaltem und 75 Tl. siedendem Wasser Lösungen, welche gegen Lackmuspapier sich neutral verhalten. In Weingeist, Aether, Chloroform, sowie Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich, in Petroläther schwer löslich.

Die wässrige Lösung des β -Naphthols zeigt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit violette Fluoreszenz, auf Zusatz von Chlorwasser eine weiße Trübung, welche durch überschüssiges Ammoniak verschwindet. Die so

*β -Naphthol
Siedepunkt 285°*

erzielte Lösung nimmt eine grüne, später braune Färbung an (Identitätsreaktion, welche auf Oxydation des Naphthols durch Chlorwasser beruht). — Eisenchloridlösung färbt die wässrige Lösung des β -Naphthols grünlich; nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung weißer Flocken (Identität). —

Prüfung. Es löse sich in 50 Tl. Ammoniakflüssigkeit ohne Rückstand (Naphthalin würde ungelöst bleiben) zu einer nur blaß gelb gefärbten Flüssigkeit (deutliche Färbung würde mangelhafte Reinigung anzeigen). — Die heiß gesättigte wässrige Lösung werde durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Violett färbung würde Gehalt an α -Naphthol anzeigen). — Es verflüchtige sich beim Erhitzen ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen).

Aufbewahrung. Vor Licht geschützt, weil das Präparat durch Einwirkung des Lichtes Färbung annimmt.

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen wird β -Naphthol medizinisch, namentlich bei Hautkrankheiten verwendet. Es ist stets β -Naphthol zu dispensieren, wenn schlechthin Naphthol verordnet ist.

Naphtholnatrium. $C_{10}H_7ONa$, durch Auflösen von Naphthol in berechneten Mengen von Natronlauge und Eindampfen der Lösung zu erhalten, wird unter dem Namen „Mikrocidin“ als Antiseptikum verwendet.

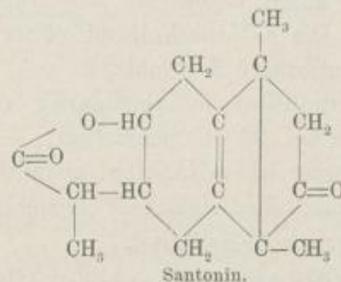
Salizylsäure- β -Naphtholäther, $C_6H_4-OH.CO_2.C_{10}H_7(\beta)$, **Betol**, **Naphthalol**. Wird dargestellt durch Einwirkung von Salizylsäure auf β -Naphthol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (PCl_5).



Farblose, bei 95° C. schmelzende Kristalle, in Wasser unlöslich.

Nitroderivate werden durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin, die Amidoderivate aus diesen durch Reduktion erhalten.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_5$, ist ein inneres Anhydrid (Lakton) der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$. Seiner Konstitution nach ist es als ein Abkömmling des Naphthalins erkannt worden.



Es bildet den wirksamen Bestandteil der *Flores Cinae* (Blütenkörbchen von *Artemisia maritima*). Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Zwitterblüten mit Kalkmilch gekocht, — aus dem Filtrat wird das Santonin durch Salzsäure gefällt und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Das Santonin bildet weiße, perlmuttartig glänzende Kristalle, die unter dem Einfluß des Lichtes sich gelb färben (Photosantonin). Schmelzpunkt 170° C. Es löst sich in etwa 5000 Tl. kaltem oder in 250 Tl. siedendem Wasser, ferner in 44 Tl. Weingeist oder 4 Tl. Chloroform. Schüttelt man 0,01 g Santonin mit einer erkalteten Mischung aus 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, so soll eine Färbung nicht entstehen, aber beim Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung zu der fast zum Sieden erhitzten Flüssigkeit soll diese schön violett werden (Identität). — Mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure durchfeuchtet erleidet es zunächst keine Färbung (Unter-

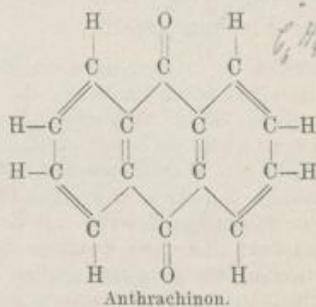
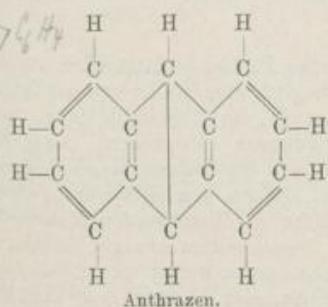
schied von anderen organischen Verbindungen, mit welchen es verwechselt werden könnte). — Wird Santonin mit 100 Th. Wasser und 5 Th. verdünnter Schwefelsäure aufgeköcht, so darf nach vollkommener Abkühlung das Filtrat nicht bitter schmecken, auch auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag geben. (Ein solcher könnte von chromsaurem Strychnin herrühren; Verwechslungen von Santonin mit Strychnin, welche die traurigsten Folgen hatten, sind wiederholt vorgekommen.)

In chemischer Beziehung zeigt das Santonin die Eigenschaften eines Säureanhydrides (s. oben); es löst sich in Alkalien auf und wird durch Säuren aus seinen Salzlösungen wieder abgeschieden. Wegen dieses Verhaltens wird ihm auch der Name Santonsäure beigelegt. Der Genuß starker Dosen von Santonin hat Störung des Sehvermögens zur Folge (es tritt Chromatopsie, d. i. Gelb- und Grünsehen, ein). Der Urin nimmt intensive Gelbfärbung an.

Anthrazengruppe. *B. 113. 4250°-440° schmelzend*

Anthrazen, $C_{14}H_{10}$. Aus dem Grünöl des Steinkohlenteeres scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff, das Anthrazen aus. Dasselbe wird zunächst durch Pressen oder Zentrifugieren vom anhaftenden Oel befreit, hierauf aus Benzol umkristallisiert, nochmals geprefät oder zentrifugiert und schließlich der Sublimation unterworfen. In reinem Zustande kristallisiert es in kleinen farblosen Tafeln, welche schön blaue Fluoreszenz zeigen und bei $213^{\circ} C.$ schmelzen. Der Siedepunkt liegt oberhalb $360^{\circ} C.$ In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in Benzol oder Petroleumäther. Der Umstand, daß das Anthrazen das Ausgangsmaterial für Darstellung des künstlichen Alizarins bildet, hat es zu einem der wichtigsten Handelsartikel des chemischen Marktes gemacht.

Ueber die Konstitution des Anthrazens machen wir uns die Vorstellung, daß drei Benzolkerne sich in nachstehender Weise zu Anthrazen verbunden haben:

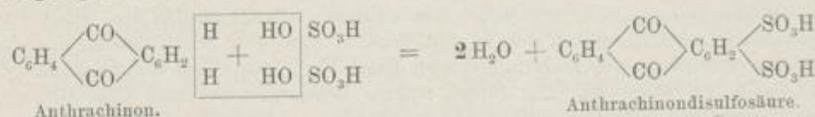


Unterwerfen wir das Anthrazen der Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, so wird es zu Anthrachinon oxydiert.

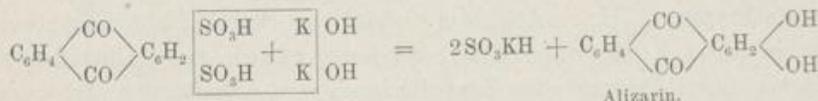
Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation von Anthrazen mittels Chromsäure oder Salpetersäure. Seine Konstitution haben wir uns in vorstehender Weise zu denken.

Dieser Körper kristallisiert in großen gelben Nadeln, welche bei 277° C. schmelzen und in heißem Benzol oder Petroleumäther löslich sind.

Alizarin, C₁₄H₆O₂(OH)₂, Bioxyanthrachinon. Läßt man auf Anthrachinon konz. Schwefelsäure einwirken, so bildet sich unter gewissen Bedingungen Anthrachinondisulfosäure.



Wird diese Anthrachinondisulfosäure mit Kalihydrat geschmolzen, so werden nach der bei den Phenolen angegebenen Reaktion die Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht und man erhält Bioxyanthrachinon oder Alizarin (vergl. S. 431).

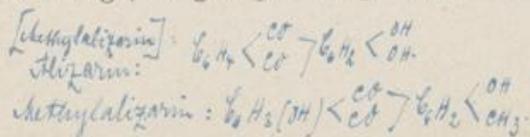


Alizarin ist in Form eines Glykosides — der Ruberythrinsäure — in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten, welche früher ausschließlich sämtliches zum Färben verwendete Alizarin lieferte. In neuerer Zeit hat das künstliche, auf dem angedeuteten Wege erhaltene Alizarin das aus der Krappwurzel gewonnene vollkommen verdrängt; die Hauptmengen werden von deutschen Fabriken hergestellt, z. B. von den Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Das Alizarin kristallisiert aus Alkohol mit 3 Mol. H₂O, durch Sublimation wird es in goldgelben, bei 282° C. schmelzenden Nadeln erhalten. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist ein zweiatomiges Phenol. In Wasser ist es unlöslich, in ätzenden Alkalien dagegen löst es sich mit veilchenblauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt.

Trotzdem es in ausgedehntem Maßstabe zum Färben benützt wird, ist es selbst doch kein eigentlicher Farbstoff, da es ursprünglich sich weder mit tierischer noch mit pflanzlicher Faser verbindet. Dagegen hat es die Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden schön gefärbte, unlösliche Verbindungen einzugehen, „sog. Krapplacke“, z. B. mit Aluminiumsalzen rot gefärbte, mit Eisensalzen braune bis schwarze, mit Zinnsalzen violette u. s. w. Das Färben mit Alizarin geschieht nun in der Weise, daß die zu färbenden Gewebe mit Beizen, welche die betreffenden Metallsalze enthalten, getränkt und dann in einem Bade von feinverteiltem Alizarin erhitzt werden, worauf sich auf den gebeizten Stellen die entsprechenden gefärbten, unlöslichen Farblacke bilden. Bei der Zeugdruckerei werden nacheinander die Stoffe mit verschiedenen Beizen bedruckt und die Farben dann durch einmaliges Kochen im Alizarinbade hergestellt. Die schönste Alizarinfarbe ist das Türkischrot, welches durch Beizen der Gewebe mit Tonerdesalzen erhalten wird.

Methylalizarin, C₁₄H₅O₂(CH₃)(OH)₂, Chrysophansäure, Methyl-dioxyanthrachinon, ist in der Rhabarberwurzel, deren gelbe Farbe es bedingt, in geringen Mengen auch in den Sennesblättern enthalten.



Man gewinnt es durch Extraktion der Rhabarberwurzel mit heißem Benzol in Form goldglänzender, bei 200° C. schmelzender Blättchen. Ein Reduktionsprodukt der Chrysophansäure, das Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$, ist in der gleichnamigen Droge (Chrysarobinum) enthalten.

Chrysarobinum¹⁾, Gorpulver, ist ein gelbes kristallinisches Pulver, welches durch Reinigung einer in den Höhlungen der Stämme von *Andira Araroba* ausgeschiedenen Masse erhalten wird. — Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In heißem Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig ist es löslich.

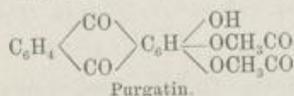
Mit Aetzammoniak geschüttelt, nimmt das Chrysarobin innerhalb 24 Stunden karmoisinrote Färbung an, indem es durch den Sauerstoff der Luft zu Chrysophansäure oxydiert wird. — Streut man 0,001 Chrysarobin auf 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rote Lösung in dünner Schicht aus, so wird sie nach dem Bestupfen mit Ammoniak violett. — In konz. Schwefelsäure muß es sich mit gelblich-roter Farbe, in 150 Tl. siedendem Alkohol ohne erheblichen Rückstand lösen; beim Verbrennen darf es keinen Rückstand hinterlassen.

Bestandteile sind: Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$, Zucker, Harz, Gummi, Faserstoff.

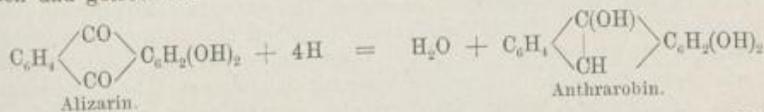
Wenn zu äußerlichem Gebrauche *Acidum chrysophanicum* verschrieben ist, so wird *Chrysarobinum* dispensiert.

Emodin, als einer der wirksamen Bestandteile im Rhabarber und in der Rinde von *Rhamnus Purshiana* (*Cascara Sagrada*) enthalten, ist Methyltrioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_2(CH_3)(OH)_3$.

Purgatin, ein künstlich dargestelltes Abführmittel, ist Diacetyl-Trioxyanthrachinon und wird erhalten durch Acetylieren von Purpurin, d. i. Trioxyanthrachinon $C_{14}H_8(CO)_2C_6H(OH)_3$, welches bei der fabrikmäßigen Darstellung des Alizarins als Nebenprodukt entsteht.



Anthrarobinum, Anthrarobin, wird durch Reduktion von käuflichem Alizarin erhalten. Man löst käufliches Alizarin in Ammoniak und erwärmt diese Lösung mit Zinkstaub bis zum Uebergang der violetten Färbung in Gelb und filtriert darauf in salzsäurehaltiges Wasser. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.



Gelbes Pulver; löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe. Die alkalischen Lösungen absorbieren sehr leicht Sauerstoff: es wird Alizarin zurückgebildet und die Farbe der Lösung geht in Violett über.

¹⁾ Die als *Chrysarobinum* aufgeführte Droge des Arzneibuches enthält allerdings die als „Chrysarobin“ hier besprochene chemische Verbindung $C_{30}H_{26}O_7$, ist aber mit dieser nicht identisch.

Terpene, Kampfer, ätherische Oele, Harze, Balsame.

Terpene.

Viele, dem Pflanzenreiche entstammende ätherische Oele und Harze enthalten flüssige Kohlenwasserstoffe, welchen fast durchweg die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zukommt. In ihrem chemischen Verhalten ähneln sich die einzelnen Glieder außerordentlich, sie charakterisieren sich jedoch untereinander durch eine Reihe physikalischer Unterschiede, z. B. durch ihr verschiedenes Verhalten polarisiertem Licht gegenüber (einige sind inaktiv, andere drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, andere nach rechts), ferner durch ihr Verhalten gegen Brom und gegen gasförmige Salzsäure. Nach ihrem Hauptrepräsentanten, dem Terpentinöl, werden diese flüssigen Kohlenwasserstoffe Terpene genannt.

Der Siedepunkt der einzelnen Glieder liegt zwischen 150 und 250° C., gegen polarisiertes Licht verhalten sie sich verschieden. Bezüglich ihrer chemischen Konstitution ist anzugeben, daß sie sämtlich zum Cymol $C_{10}H_{14}$ (Methylisopropylbenzol, s. S. 422) in engster Beziehung stehen. Sie können in dieses durch Entziehung von 2H-Atomen umgewandelt werden.

Wallach unterscheidet folgende Terpene:

1. Pinen, Siedep. 155—156° C. Spez. Gewicht 0,858.
2. Camphen, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Schmelzp. 50° C. Siedep. 160—161° C.
3. Fenchon, Siedep. 158—160° C. Spez. Gewicht 0,864.
4. Limonen, } Siedep. 175—176° C. Spez. Gewicht 0,848.
5. Dipenten, }
6. Sylvestren, Siedep. 175° C. Spez. Gewicht 0,848.
7. Phellandren, Siedep. ca. 170° C.
8. Terpinen, Siedep. ca. 180° C.
9. Terpinolen, Siedep. ca. 185° C.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, *Oleum Terebinthinae*. Den Stämmen der meisten Koniferen, namentlich *Pinus Pinaster*, *Pinus australis* und *Pinus Taeda*, entfließt entweder freiwillig oder nach absichtlich erzeugten Verletzungen ein Terpentin (*Terebinthina*) genannter Harzsaft. Durch Destillation desselben mit Wasser oder gespannten Wasserdämpfen erhält man ein Terpentinöl genanntes Oel, im Rückstand bleiben Körper mit sauren Eigenschaften, welche man mit dem Namen Harz bezeichnet. Je nach seiner Abstammung besitzt das Terpentinöl verschiedene abweichende Eigenschaften. Die besten Handelssorten sind das französische und amerikanische Terpentinöl, welche auch vom Arzneibuche aufgenommen sind. Dieselben sind farblos, von nicht unangenehmem Geruch, ihr spez. Gewicht liegt zwischen 0,865 und 0,875. Sie bestehen fast vollständig aus Pinen, und zwar enthält das französische Oel fast ausschließlich die linksdrehende Modifikation, während im amerikanischen Oel die rechtsdrehende Modifikation etwas vorwiegt. Das sog. deutsche Terpentinöl (richtiger Kienöl, da es aus dem harzreichen Wurzelholze der Kiefer destilliert wird) ist gelblich gefärbt, besitzt kienigen Geruch und höheres spez. Gewicht. Es ist durch seinen Gehalt an Sylvestren charakterisiert.

Frisch destilliert ist das Terpentinöl dünnflüssig und von neutraler Reaktion. Beim längeren Aufbewahren aber wird es unter Aufnahme von Sauerstoff dickflüssig — es verharzt — und zeigt dann saure Reaktion. Zur Darstellung von gereinigtem Terpentinöl wird 1 Tl. Terpentinöl mit 6 Tl. Kalkwasser geschüttelt (um die Säure zu binden) und dann rektifiziert. — Beim Stehen von Terpentinöl mit wenig Wasser

bildet sich zuweilen ein kristallinischer, **Terpinhydrat** genannter Körper $C_{10}H_{16} + 3H_2O$. — Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in Terpentinöl entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, welcher man ihres kampferähnlichen Geruches und ihrer sonstigen Eigenschaften wegen den Namen künstlicher Kampfer gegeben hat. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Terpentinöl entsteht das sog. **Tereben**.

Technisch findet das Terpentinöl ausgedehnte Verwendung. Man benützt es seines großen Lösungsvermögens wegen zur Fabrikation von Lacken und Firnissen, zum Entfernen von Flecken aus Stoffen u. s. w.

Interessant ist noch, daß nach Terpentinölgenuß oder nach Einatmen von Terpentinöldämpfen der Urin einen ausgesprochenen Veilchengeruch annimmt.

Tereben, Terebenum ($C_{10}H_{16}$?). Entsteht durch Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Terpentinöl und stellt eine bei $156-160^\circ C$. siedende, dem Terpentinöl äußerlich ähnliche Flüssigkeit dar, welche jedoch zum Unterschiede von diesem optisch inaktiv ist. Es wurde früher für eine einheitliche Substanz gehalten, ist aber ein Gemisch verschiedener Körper. Nachgewiesen wurde Terpinen, wahrscheinlich sind noch Dipenten, Cineol, Cymol und Pinen zugegen.

Terpinhydrat, Terpinum hydratum, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. Zur Darstellung läßt man ein Gemisch von 8 Tl. französischem Terpentinöl, 2 Tl. Alkohol und 2 Tl. Salpetersäure von 1,255 spez. Gewicht möglichst in der Kälte in dünner Schicht auf flachen Tellern ausgegossen stehen. Die nach 2-4 Wochen ausgeschiedenen Kristalle werden gesammelt, abgepresst und aus heißem Wasser umkristallisiert.

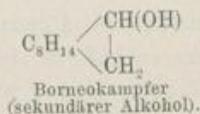
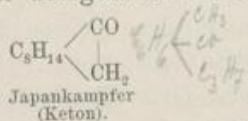
Farblose, fast geruchlose Kristalle, welche bei $116-117^\circ C$. beim raschen Erhitzen schmelzen. Bei $100^\circ C$. verlieren sie Wasser und gehen in Terpin $C_{10}H_{20}O_2$ über, welches bei $102^\circ C$. schmilzt. Das Terpinhydrat ist anzusehen als mit 1 Mol. Wasser kristallisierendes Terpin $C_{10}H_{20}O_2$. Dieses ist ein zweiatomiger Alkohol. — Wird Terpinhydrat mit verdünnten Säuren gekocht, so entstehen unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser die beiden Körper Cineol und Terpeneol.

Terpinol. Es wird erhalten, wenn man Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Farblose, bei $218-219^\circ C$. siedende Flüssigkeit, welche angenehmen Fliedergeruch besitzt. Wird zur Darstellung des künstlichen Fliederparfüms angewendet (*Lilas blanc*).

Das Terpinol ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch, in welchem Cineol und Terpeneol neben kleinen Mengen von Terpenen enthalten sind.

Kampferarten.

Unter Kampfern versteht man Sauerstoff enthaltende Produkte des Pflanzenreiches von eigentümlichem, aromatischem Geruch, welche entweder bei der Destillation gewisser Pflanzen direkt gewonnen oder aus ätherischen Oelen durch gewisse Operationen, z. B. Abkühlung, fraktionierte Destillation, abgeschieden werden. In chemischer Beziehung stehen sie den Terpenen sehr nahe, wahrscheinlich entstehen sie sogar aus diesen durch Oxydation; ihre Konstitution ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch stehen der gewöhnliche oder Japankampfer und der Borneokampfer zueinander im Verhältnis eines Ketons zum sekundären Alkohol. Sie können auch ineinander übergeführt werden.



Japankampfer, $C_{10}H_{16}O$. gewöhnlicher Kampfer, **Camphora**, ist in allen Teilen des in Japan und China einheimischen Kampferbaumes *Cinnamomum Camphora*

synthetisch aus Terpinhydrat dargestellt

Handwritten notes:
 $C_8H_{14} \begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \end{cases}$
 $+ H_2O$
 Terpin + inakt. H₂O

enthalten. Zur Gewinnung werden die klein gehackten Zweige und Aeste einer mehr oder weniger primitiven Destillation mit Wasser unterworfen. Mit den Wasserdämpfen zugleich verflüchtigt sich das sog. Kampferöl, aus welchem sich beim Abkühlen der feste Kampfer abscheidet. Dieses Produkt gelangt als „Rohkampfer“ in den Handel. In Europa wird es mit Ton und Kalk gemischt — um die brenzlichen Produkte zurückzuhalten — einer vorsichtigen Sublimation aus dem Sandbade unterworfen; das raffinierte Produkt in Form der bekannten Kampferbrote ist die als *Camphora raffinata* oder schlechthin *Camphora* viel gebrauchte Droge.

Der Kampfer bildet weiße kristallinische Massen von eigentümlichem Geruch und brennendem bitteren Geschmack. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Spiritus, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen dagegen löst er sich leicht und reichlich. — Beim Reiben oder Stoßen ballt er sich zusammen; das Pulvern gelingt nur, wenn man ihn mit leicht flüssigen Lösungsmitteln, z. B. Spiritus, Aether, Chloroform, befeuchtet in einer Reibschale sanft reibt. Durch Wärmezufuhr verflüchtigt er sich vollständig, entzündet brennt er mit rötlicher, ruhender Flamme.

Durch Einwirkung von Brom auf Kampfer entsteht der schön kristallisierende Monobromkampfer $C_{10}H_{15}BrO$, der unter dem Namen *Camphora monobromata* bisweilen verordnet wird.

Abgesehen von seiner medizinischen Verwendung wird er wegen seines starken Geruches benützt, um niedere Tiere (Insekten) aus Sammlungen etc. fernzuhalten. Die Aufbewahrung geschieht am besten in Blechgefäßen, welche man an einen kühlen Ort stellt. — Mit Schießbaumwolle zusammen verarbeitet bildet er das sog. *Celluloid*.

Acidum camphoricum, Kampfersäure, $C_8H_{11}(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation des Kampfers mittels konzentrierter Salpetersäure, indem die beiden Seitenketten in Karboxylgruppen verwandelt werden. Sie ist eine zweibasische Säure.

Farblose, bei $186^\circ C$. schmelzende Blättchen, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser löslich. Sie entbehrt eigenartiger Reaktionen.

Borneokampfer, $C_{10}H_{18}O$, wird aus einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baum (*Dryobalanops Camphora*) gewonnen und ist dem gewöhnlichen Kampfer sehr ähnlich, doch steht er vielmal höher im Preise als dieser.

Er dient im Orient besonders zu religiösen Zeremonien und wird in Europa namentlich zur Darstellung von Borneol benützt.

Dieser Kampfer wird gegenwärtig künstlich dargestellt und zwar durch Reduktion des Japankampfers in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium.

Menthakampfer, $C_{10}H_{20}O$, *Mentholum*, ist im ätherischen Pfefferminzöl (von *Mentha piperita*) enthalten und scheidet sich beim Abkühlen desselben kristallinisch ab. Durch Abpressen und Sublimieren wird er rein erhalten. Der Menthakampfer besitzt würzigen, pfefferminzartigen Geruch und erzeugt, auf die Haut gestrichen, gelindes Brennen und zugleich das Gefühl von Kälte. Schmelzp. $43^\circ C$., Siedep. $212^\circ C$.

Bringt man Menthol in eine Mischung von 1 ccm Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, so darf eine Färbung nicht entstehen, andernfalls ist Thymol zugegen.

Aetherische Oele.

Die Gerüche der Pflanzen werden in den meisten Fällen bedingt durch in ihnen enthaltene, fertig gebildete Substanzen, welche, wenn sie flüchtig, ätherische Oele, wenn sie mehr fester Beschaffenheit sind, dagegen Kampfer oder Stearoptene genannt werden. In einigen Fällen liefern an und für sich geruchlose Pflanzenteile beim Destillieren mit

Wasser dennoch riechende Substanzen; dieselben sind dann im Pflanzenorganismus nicht in fertigem Zustande vorhanden gewesen, sondern erst durch den Einfluß anderer Körper entstanden. Derartige Verhältnisse finden statt bei der Bildung des ätherischen Bittermandelöles aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, ferner bei der Gewinnung des Senföles aus dem myronsauren Kalium des schwarzen Senfsamens.

Betrachten wir die einzelnen Pflanzenabteilungen in Bezug auf die Produktion von ätherischen Oelen, so finden wir, daß von Kryptogamen abstammende überhaupt noch nicht bekannt sind. Unter den Phanerogamen gibt es dagegen Familien, welche die Erzeugung ätherischer Oele geradezu als Spezialität betreiben. Hierhin gehören z. B. die Koniferen, Umbelliferen, Labiaten, Rutazeen, Aurantiaceen u. s. w.

Die Gewinnung der ätherischen Oele basiert im allgemeinen darauf, daß dieselben, trotzdem der Siedepunkt aller zu ihnen gehörigen Glieder beträchtlich über 100° C. liegt, sämtlich mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Sie werden daher in der Weise gewonnen, daß man die betreffenden, ölhaltigen Pflanzenorgane mit Wasser destilliert. Das übergangene aromatische Wasser wird, nachdem es vom ausgeschiedenen Oele befreit ist, in die Blase zurückgegeben und dient zur Destillation einer neuen Menge desselben Vegetabiliums. Die Trennung des Oeles geschieht am besten durch die Florentiner Flasche. Diese ist eine gewöhnliche Flasche, welche etwa 1—2 cm über dem Boden ein gebogenes Rohr trägt. Man füllt die Florentiner Flasche beim Gebrauche mit destilliertem Wasser W, und benützt sie bei der Destillation als Vorlage. Das spezifisch leichtere ätherische Oel sammelt sich bei Oe, das ölärmere Wasser fließt durch die Mündung des Rohres Ro ab. — Nur bei den Früchten der Citrusarten zieht es die Praxis vor, das ätherische Oel durch gelindes Pressen zu gewinnen, weil durch Destillation die Feinheit des Aromas dieser Oele ungemein beeinträchtigt wird.

Allgemeine Eigenschaften. Die ätherischen Oele besitzen den Geruch derjenigen Pflanzenteile, aus denen sie gewonnen wurden. Mit Ausnahme des Rosenöls sind sie sämtlich flüchtig. Einige von ihnen sind farblos, viele charakteristisch gefärbt. Die grüne Farbe einiger durch Pressen gewonnener Oele (z. B. Ol. Bergamottae) rührt von einem Chlorophyllgehalt her. — Sie sind durchweg leicht flüchtig, verursachen im Gegensatze zu den fetten Oelen keinen Fettfleck. Das spez. Gewicht der meisten ist niedriger als das des Wassers; spezifisch schwerer als Wasser sind von den bekannteren: Nelkenöl, Zimtöl, Senföl, Bittermandelöl.

Fig. 34.



Gegen das polarisierte Licht verhalten sie sich verschieden; einige sind inaktiv, andere bewirken Drehung der Polarisationssebene nach rechts oder links. — In Wasser sind sie meist nur wenig löslich, dagegen lösen sie sich leicht auf in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und in fetten Oelen. Unter dem Einflusse des Lichtes namentlich absorbieren sie durchweg Sauerstoff aus der Luft, sie werden dabei dickflüssig, verharzen und nehmen Terpentingölgeruch an. Sie sind daher sämtlich vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren.

Zusammensetzung. Die ätherischen Oele sind keine einheitlichen Körper, sie bestehen in den meisten Fällen aus verschiedenen Substanzen — in vielen Fällen ist über ihre Zusammensetzung relativ wenig bekannt. Einige von ihnen sind oder enthalten Aldehyde, z. B. Bittermandelöl (Benzaldehyd), Zimtöl (Zimtaldehyd); das römische Kümmelöl enthält Kuminaldehyd. Andere bestehen aus Phenolen, z. B. enthält das Thymianöl als Hauptbestandteil Thymol. Noch andere enthalten Esterarten, das Gaultheriaöl z. B. Salizylsäuremethylester. Cyanderivate sind die ätherischen Oele des Löffelkrautes und des Senfsamens.

Neuerdings hat man als wesentliche Bestandteile namentlich einiger stark duftender Oele Alkohole und Aldehyde der Methanreihe kennen gelernt, z. B. den Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und dessen Aldehyd Geranial (Citral) $C_{10}H_{16}O$.

Im allgemeinen aber sind namentlich zwei Arten von Körpern in den ätherischen Oelen und zwar in wechselnden Verhältnissen enthalten; nämlich flüssige Kohlenwasserstoffe oder Terpene (Elaoptene) meist von der Formel $C_{10}H_{16}$ und sauerstoffhaltige, kampferartige Körper, welche Kampfene (Stearoptene) genannt werden und meist die Formel $C_{10}H_{18}O$ besitzen. Die Terpene sind in der Regel flüssig; die Stearoptene sind häufig fest und können dann durch Abkühlung der ätherischen Oele kristallinisch abgeschieden werden, doch gibt es auch flüssige Stearoptene, z. B. Cineol aus *Oleum Cinae*.

Die Terpene und Stearoptene führten früher, je nachdem sie von verschiedenen Pflanzen abstammten, gewöhnlich verschiedene Namen, es ist jedoch erwiesen, daß unter den früher benutzten Namen (*Carven*, *Citren* u. s. w.) sich häufig identische Substanzen verbargen. Vergleiche über die Terpene S. 460.

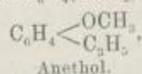
Verfälschungen sind bei dem hohen Preise der ätherischen Oele nicht selten. Sie werden vorgenommen mit Alkohol, fetten Oelen, minderwertigen ätherischen Oelen (Terpentingöl); die schwefelhaltigen Oele wie Senföl werden wohl auch mit Schwefelkohlenstoff verschnitten. Alkohol wird nachgewiesen durch das spez. Gewicht, durch fraktionierte Destillation und Nachweis des Alkohols im Filtrat mittels der Jodoformreaktion. Auch mischen sich so gefälschte Oele nicht klar mit fetten Oelen. — Fette Oele erkennt man daran, daß sie auf Papier

einen bleibenden Fettfleck verursachen; auch mischen sich so verschnittene Oele, ausgenommen wenn sie Rizinusöl enthalten, nicht klar mit 90%igem Alkohol. — Zusatz minderwertiger Oele läßt sich nur schwer, am besten durch Vergleichung mit reinen Oelen oder durch das veränderte Drehungsvermögen nachweisen. — Alte Oele sind dickflüssig, besitzen terpenartigen Geruch, saure Reaktion (ist aber kein absolutes Kriterium für schlechte Ware, da auch viele gute Oele sauer reagieren).

Die Reinheit des Geruches und Geschmackes aller ätherischen Oele wird am zweckmäßigsten in der Weise geprüft, daß man eine geringe Menge derselben mit Zuckerpulver innig verreibt. — Der erhaltene „Oelzucker“ wird in einer größeren Menge Wasser gelöst und diese Lösung der Prüfung durch Nase und Zunge unterworfen.

Oleum Anisi, Anethol. Von *Pimpinella Anisum*. Das destillierte Anisöl besteht aus etwa 90% Anethol und ca. 10% Methylchavicol; beide sind isomer. Zur Reindarstellung des Anethols wird das erstarrte Anisöl in der Kälte abgepreßt und das im festen Zustande hinterbleibende Anethol aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Weiße, kristallinische Masse von Anisgeruch und süßem Geschmack. Schmelzp. 20–21° C., spez. Gewicht bei 25° C. = 0,984–0,986, Siedep. 232–234° C.

Das Präparat ist reines Anethol $C_6H_4(OCH_3) \cdot C_6H_5$.



Anethol.

Etzettel ist dem Anethol isomer.

d. i. Oxymethylallylbenzol.

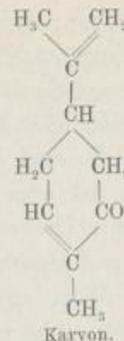
Oleum Aurantii florum (von *Citrus Bigaradia* Risso). Es enthält die Alkohole Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Geraniol $C_{15}H_{26}O$ und deren Essigester, ferner Anthranilsäuremethylester $C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Außerdem sind Terpene vorhanden und eine feste, früher „Aurade“ genannte paraffinartige Substanz.

Oleum Bergamottae (von *Citrus Bergamia* Risso). Ein durch Auspressen der Fruchtschalen erhaltenes grünes Öl. Spez. Gewicht 0,88–0,89; Siedep. 183–195° C. Enthält Limonen, Dipenten (beide $C_{10}H_{16}$), und als wichtigste Bestandteile Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Linalylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{10}H_{17}$. (Linalool ist ein ungesättigter Alkohol der Fettsäurereihe).

Oleum Cajeputi (von *Melaleuca Leucadendron*). Die grüne Farbe der Handelsware rührt von geringem Kupfergehalt her. Wird 1 Tl. Jod mit 5 Tl. Cajeputöl bei 50° C. zusammengerieben, so geseht nach dem Erkalten das Gemisch zu einem Kristallbrei. Enthält flüssiges Cineol (sog. Cajeputol) $C_{10}H_{18}O$, welches identisch mit Eukalyptol ist; außerdem Terpeneol $C_{10}H_{18}O$ und wenig Pinen $C_{10}H_{16}$.

Oleum Calami (von *Acorus Calamus*) ist ein gelbbraunes Öl von bitterem Geschmack. In gleichem Volumen Alkohol gelöst nimmt es auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine braunrote Färbung an. Besteht wesentlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Die sauerstoffhaltigen Bestandteile sind nicht näher bekannt.

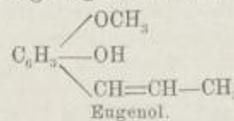
Oleum Carvi, Karvol, Karvon. Das Kümmelöl (von *Carum Carvi*) enthält annähernd gleiche Teile eines Ketons Karvon $C_{10}H_{14}O$ und Rechtslimonen ($C_{10}H_{16}$), welches früher „Karven“ genannt wurde. Beide lassen sich durch fraktionierte Destillation ziemlich trennen. Völlig gelingt die Trennung wie folgt: Man löst die Karvonfraktion in 2 Tl. Spiritus, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und fügt alsdann Ammoniak hinzu. Es fällt nunmehr Schwefelwasserstoffkarvon $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$ in Kristallen aus. Werden diese Kristalle mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so scheidet sich Karvon nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser ab.



Karvon.

Oelige Flüssigkeit von feinem Kümmelgeruch, in 2 Tl. verdünntem Weingeist löslich. — Spez. Gewicht nicht unter 0,960, Siedep. 229—230° C.

Oleum Caryophyllorum. Eugenol. Das Nelkenöl besteht zu ca. 20% aus einem Kohlenwasserstoff Karyophyllen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ und zu 80% aus einem Phenol „Eugenol“. Um letzteres, den Träger des Geruchs des Nelkenöls, abzuscheiden, schüttelt man das Nelkenöl mit Natronlauge, welche sich nur mit dem Eugenol (zu der in Wasser löslichen Verbindung Eugenolnatrium) verbindet.



Eugenol.

Man trennt beide Schichten, zersetzt die Eugenolnatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt das abgeschiedene Eugenol durch Dampfdestillation.

Frisch destilliert fast farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, welche allmählich gelblich bis bräunlich wird. Spez. Gewicht 1,072—1,074, Siedep. 250—251° C.

In einem Ueberschuß von Natronlauge muß sich das Eugenol klar auflösen; ungelöst würden bleiben Terpene. — Die wäßrige Lösung darf sich auf Zusatz von Eisenchlorid nicht dauernd blauviolett färben (Karbolsäure). — In 2 Tl. verdünntem Weingeist muß es sich klar lösen (fette Oele).

Oleum Cinnamomi, Zimtöl. Das ätherische Oel der Rinde von *Cinnamomum Cassia*, d. h. das sog. chinesische Zimtöl. Ein gelbes bis bräunliches Oel von süßem, später brennendem Zimtgeschmack. Es besteht zu etwa 75% aus Zimtaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ und zu etwa 25% aus Essigsäurecinnamylester $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2)$ (s. S. 452).

Der Zimtaldehyd gibt mit Salpetersäure die additionelle, gut kristallisierende, aber unbeständige Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HNO}_2$. — Mit Natriumbisulfit (NaHSO_3) geht der Zimtaldehyd zunächst die in Wasser unlösliche Verbindung zimtaldehydschwefligsaures Natrium $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ ein. Dieses geht durch Einwirkung überschüssiger heißer Natriumbisulfitlösung unter Reduktion in ein Doppelsalz von hydrozimtaldehydschwefligsaurem Natrium mit Natriumbisulfit $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})-\text{CHO} + \text{NaHSO}_3$ über. Dieses Doppelsalz ist in Wasser löslich. Der Essigsäurecinnamylester verbindet sich mit Natriumbisulfit nicht. Wendet man also bestimmte Mengen Zimtöl an, so kann durch Messen der nicht in Reaktion tretenden Anteile des Oeles das Verhältnis von Zimtaldehyd und Essigsäurecinnamylester bestimmt werden.

Oleum Citri (von *Citrus Limonum*), durch Pressen der frischen Zitronenschalen gewonnen. Ein gelbliches Oel, welches leicht Bodensätze bildet. Verfälschung mit Spiritus ist durch fraktionierte Destillation nachzuweisen. Verfälschungen mit Apfelsinenöl (Oleum Portugallo) sind nur durch feine Nasen zu konstatieren. Es enthält Kohlenwasserstoffe (Pinen und Limonen) der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Träger des Geruches sind zwei Aldehyde Citral (oder Geranial) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ und Citronellal $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Oleum Foeniculi (von *Foeniculum capillaceum*), ein fast farbloses Oel. Das spez. Gewicht ist = 0,965—0,975. In der Kälte setzen sich bisweilen Kristalle von

Anethol ab. Beim Mischen mit Spiritus darf es sich nicht trüben (fette Oele). Die spirituöse Lösung verändere Lackmuspapier nicht, werde auch nicht durch Eisenchlorid gefärbt (Phenol). Enthält neben Terpenen (Pinen und Dipenten) der Formel $C_{10}H_{16}$ hauptsächlich Anethol $C_{10}H_{12}O$, außerdem das schon bei $+5^{\circ}C$. schmelzende, kampferartige Keton Fenchon $C_{10}H_{16}O$, welches den bitterlichen Geschmack bedingt.

Oleum Juniperi (von *Juniperus communis*), verharzt leicht. Es besteht im wesentlichen aus Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$, Pinen, ferner aus dem Kohlenwasserstoff Kadinen $C_{15}H_{24}$. Der Träger des eigentlichen Geruches ist noch unbekannt.

Oleum Lavandulae (von *Lavandula vera*), gelbliches Oel. Spez. Gewicht 0,885—0,895. Mit 3 Th. Spiritus von 70 Volumprozent oder 90%iger Essigsäure läßt es sich klar mischen. Weingeistzusatz ist durch fraktionierte Destillation zu erforschen. Enthält Limonen $C_{10}H_{16}$, ferner Linalool $C_{10}H_{18}O$ und als wichtigsten Bestandteil 30—40% Linalylacetat $CH_3CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Der Gehalt an Linalylacetat wird durch Bestimmung der Verseifungszahl ermittelt. Verlangt wird eine Verseifungszahl nicht unter 84,24, entsprechend 29,43% Linalylacetat.

Oleum Macidis (aus dem Samenmantel von *Myristica fragrans*), ein farbloses oder schwach gelbliches Oel von charakteristischem Geruch. Es besteht der Hauptsache nach aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ (Pinen und Dipenten), außerdem enthält es festes Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$.

Oleum Menthae piperitae (von *Mentha piperita*), farbloses oder schwach gelbliches Oel. Spez. Gewicht 0,90—0,91. Es läßt sich sowohl mit Spiritus als auch mit Spiritus dilutus klar mischen. Die besten Sorten sind das englische und deutsche Pfefferminzöl. Werden 0,2 g gepulvertes Jod mit dem Oel befeuchtet, so darf keine Verpuffung eintreten, die man an dem reichlichen Auftreten von Joddämpfen erkennen würde. Spirituszusatz wäre durch fraktionierte Destillation zu erkennen. Es enthält Menthol oder Menthakampfer $C_{10}H_{20}O$, das dazu gehörige Keton, d. i. Menthon $C_{10}H_{18}O$, außerdem Terpene (Pinen $C_{10}H_{16}$ und Limonen $C_{10}H_{16}$).

Oleum Rosae (von *Rosa*), blaßgelbliches Oel, aus dem sich bei 18—21° C. Kristallfitter ausscheiden, die bei höherer Temperatur wieder verschwinden. (Ist eine wesentlich höhere Temperatur zum Schmelzen erforderlich, so ist Verdacht auf eine Fälschung, vielleicht mit Cetaceum, vorhanden.) — Die gewöhnlichste Verfälschung ist die mit Rosenholzöl (*Oleum Pelargonii rosei*), dieselbe ist nur durch eine feine Nase herauszufinden.

Bestandteile: Geruchlose, der Paraffinreihe angehörige feste Kohlenwasserstoffe (die sich beim Erkalten ausscheiden) der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}$; der riechende Bestandteil hat die Formel $C_{10}H_{18}O$ und ist identisch mit dem im Geraniumöl enthaltenen Geraniol $C_{10}H_{17} \cdot OH$; daneben sind noch vorhanden Citronellol $C_{10}H_{18} \cdot OH$, Phenyläthylalkohol $C_8H_9 \cdot OH$, Linalool $C_{10}H_{17} \cdot OH$, Nonylaldehyd $C_9H_{18}O$ und Citral $C_{10}H_{16}O$.

Oleum Rosmarini (von *Rosmarinus officinalis*), farbloses Oel von kampferähnlichem Geruch, welches gegen 170° C. siedet. Es besteht hauptsächlich aus Pinen $C_{10}H_{16}$, außerdem sind vorhanden in geringeren Mengen: Cineol $C_{10}H_{18}O$, Japankampfer $C_{10}H_{16}O$ und Borneol $C_{10}H_{18}O$.

Oleum Santali, Sandelöl. Durch Destillation aus dem Holze von *Santalum album* gewonnen. Dickliches bis blaßgelbliches Oel vom spez. Gew. 0,975—0,985, kommt erst bei etwa 300° C. ins volle Sieden. Riecht und schmeckt intensiv nach Zedernholz (Bleistiftholz). Reagiert schwach sauer und soll sich in 5 Th. Alkohol von 70 Volumprozent klar auflösen.

Besteht zu etwa 90% aus dem Alkohol Santalol $C_{15}H_{26}O$ und enthält außerdem zu diesem gehörigen, Santalal genannten Aldehyd $C_{15}H_{24}O$.

Oleum Thymi (von *Thymus vulgaris*), ein farbloses oder rötliches Oel, dessen alkoholische Lösung durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nur gelblichbraun gefärbt werden darf. (Blaue oder grüne Färbung würde Phenol anzeigen.)

Bestandteile: Außer Thymol $C_6H_3(CH_3)(C_7H_7)OH$ einen Kohlenwasserstoff.

Cymol = $C_{10}H_{14}$ neben Terpen $C_{10}H_{16}$. Das Thymol ist bisweilen durch das ihm isomere Phenol Carvakrol ersetzt.

Zur Bestimmung der Phenole werden 5 ccm des Oeles mit einer Mischung aus 10 ccm Natronlauge und 20 ccm Wasser geschüttelt. Die Phenole werden gelöst, die auf der wäßrigen Lösung schwimmende Schicht soll nicht mehr als 4 ccm betragen, das Oel soll mindestens 20% Phenole (Thymol und Carvakrol) enthalten.

Harze.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl von Substanzen, welche Baumstämmen entweder freiwillig oder nach absichtlich gemachten Verletzungen entrinnen und durch die Einwirkung der Luft unter Verdickung oder Erhärtung sich mehr oder weniger verändern. Sie sind gewöhnlich unkristallisierbar, von gummiähnlicher Beschaffenheit; in Wasser sind sie nur wenig löslich, reichlicher in anderen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Aether, Chloroform etc. In chemischer Beziehung sind es meist Gemenge verschiedener, sehr schwer voneinander zu trennender Körper, die zum Teil sauren Charakter besitzen und als Harzsäuren (Resinolsäuren) bezeichnet werden, zum Teil Ester dieser Harzsäuren sind, und Resine genannt werden, ferner von Harzalkoholen (Resinolen). Außerdem sind häufig auch noch indifferenten Substanzen vorhanden, welche man Resene genannt hat. Viele von ihnen enthalten Farbstoffe, welche indessen bisher kaum zu definieren waren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben alle Harze bestimmte Produkte, nämlich: Resorcin, Phlorogluzin, Paroxybenzoesäure, Protokatechusäure.

Resinolsäuren
Resine (ester)
Resinole (Alkohole)

Resina Pini, Pir alba. Zur Gewinnung wird das der Fichte oder Rottanne entrinnende Harz durch Destillation mit Wasser zum größten Teil von seinem Terpentingehalt befreit. Der Destillationsrückstand ist das Weißpech. Dasselbe enthält neben Terpentinöl noch Wasser und bildet amorphe gelblichbraune Massen. Es löst sich in Alkohol, Aether, fetten Oelen; mit ätzenden Alkalien gibt es lösliche Salze, welche „Harzseifen“ genannt werden. Hauptbestandteile sind mehrere als Pimarsäuren bezeichnete Säuren von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$.

Kolophonium, Geigenharz, wird gewonnen, indem man das Harz der Abietineen durch Destillation (ohne Wasser) von den ihm anhaftenden Mengen Wasser und Terpentinöl befreit. Es bildet durchsichtige gelbe bis braune Massen, welche sich chemisch ebenso verhalten wie das Weißpech. Es besteht nahezu vollständig aus Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$. Seine Anwendung zum Harzen des Violinbogens; zur Darstellung von Lacken ist bekannt, die Benützung zur Seifenfabrikation ist schon besprochen.

Benzoe. Benzoeharz (von verschiedenen Arten der Gattung *Styrax*), tritt in Tropfen aus, wenn die Rinde dieser Bäume verletzt wird. Die officinelle Sorte ist die Siam-Benzoe. Diese enthält freie Benzoesäure, Vanillin und zwei Ester der Benzoesäure mit Harzalkoholen: dem weißen Benzoesin $C_{14}H_{20}O_2$ und dem braunen Siresinotannol $C_{12}H_{14}O_2$.

Succinum, Bernstein, ist das fossile Harz einer ausgestorbenen Koniferenart und wird namentlich in den Ostseeprovinzen gefunden. Schließt häufig kleine Tiere ein. Wird durch Reiben elektrisch. Löst sich in allen bekannten Lösungsmitteln nur teilweise. Verbrennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von Wohlgeruch. Bei der Destillation liefert es große Mengen Bernsteinsäure (Unterschied vom Kopal). im Rückstand bleibt ein hartes Harz, Bernsteinkolophonium, welches zur Dar-

stellung von Bernsteinlacken dient. Auch beim Kochen mit Kalihydrat wird Bernsteinsäure erhalten (Unterschied vom Kopal). Es war schon im Altertum zu Schmuckgegenständen unter dem Namen Elektron (ἤλεκτρον) beliebt. Der Bernstein enthält 2% Borneolester der Succinoabietinsäure, 28% freie Succinoabietinsäure $C_{30}H_{48}O_5$ (?) und 70% Bernsteinsäureester des Succinoresinols $C_{12}H_{20}O$, eines Harzalkohols.

Mastix, das Harz verschiedener *Pistazienarten*, ist in Alkohol zum größten Teil löslich. Beim Kauen zwischen den Zähnen erweicht es. Bestandteile: ein indifferentes Resen, Masticin $C_{40}H_{64}O$ und Masticinsäure $C_{30}H_{44}O_4$, daneben Pinen $C_{10}H_{16}$.

Sandarac (von *Callitris quadrivalvis*), dem Mastix sehr ähnlich. Ist in heißem, wasserfreiem Alkohol ganz löslich. Wird beim Kauen nicht weich. Bestandteile: der größere Teil besteht aus Sandarakolsäure $C_{42}H_{68}O_7$, der kleinere aus Kallitrolsäure $C_{66}H_{84}O_8$.

Olibanum (von *Boswellia papyrifera*), ist in Alkohol größtenteils löslich. Enthält eine Boswelliasäure genannte Harzsäure $C_{32}H_{52}O_4$, zum Teil auch als Ester. Ferner indifferentes Olibanoresin ($C_{14}H_{22}O$)n, Arabinsäure $C_6H_{10}O_5$, Bitterstoff. Der Geruch wird durch ätherisches Oel bedingt, welches Pinen, Dipenten, Phellandren enthält. Das Olibanum erweicht beim Kauen!

Resina Jalapae wird durch Extraktion der zerkleinerten Jalapenknochen mit Alkohol gewonnen und ist ein Gemenge mehrerer Körper. Der Hauptbestandteil ist das Glykosid Konvolvulin oder Rhodeoretin $C_{31}H_{50}O_{16}$ ($C_{61}H_{108}O_{27}$) (?).

Resina Draconis, Drachenblut, wird von den Früchten von *Calamus Draco* abgesondert. Es ist in Alkohol und in Aether löslich. Ebenso löst es sich in ätzenden Alkalien; Säuren fällen das Harz aus seiner alkalischen Lösung wieder aus. Bestandteile: zwei indifferente Harze: Drakoalban $C_{20}H_{40}O_4$ und Drakoresin $C_{20}H_{44}O_2$. Der Hauptbestandteil ist ein rotes Harz, welches aus mehreren Estern des Drakoresinotannols $C_8H_8O.OH$ besteht.

Resina Guajaci (von *Guajacum off.*) ist ein sehr oxydationsfähiges Harz. Oxydierende Mittel, wie Chromsäure, Eisenchlorid, Ozon, färben es blau. Enthält Guajakharzsaure $C_{20}H_{24}O_4$ und Guajakonsäure $C_{20}H_{24}O_5$, letztere wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt. Durch trockene Destillation des Harzes entsteht Guajakol $C_8H_8(OCH_3)OH$.

Myrrha (von *Balsamea Myrrha*) ist in Alkohol nur teilweise löslich. Bestandteile sind flüchtiges Oel, zwei Harzsäuren, indifferentes Harz, Gummi $C_6H_{10}O_5$ und Unreinigkeiten.

Die unter dem Namen der Gummiharze bekannten Körper enthalten neben sauren Verbindungen (Harze) noch ätherische Oele, Proteinstoffe, Gummi und undefinierbare Farbstoffe.

Ammoniacum (von *Dorema Ammoniacum*) besteht etwa aus gleichen Teilen Harz und Gummi. Das Harz ist der Salizylsäureester eines Harzalkohols (Resinotannols) $C_{18}H_{20}O_2(OH)$, das Gummi gleicht dem arabischen Gummi. Außerdem sind 0,2–0,4% ätherisches Oel zugegen.

Galbanum (von verschiedenen *Ferula*-Arten) enthält ätherisches Oel (ca. 10%), welches vorwiegend aus Kadinen $C_{15}H_{24}$ neben Terpenen $C_{10}H_{16}$ besteht, ferner Galbarezinotannol $C_6H_{10}O$ und einen Aether des letzteren mit dem Umbelliferon $C_9H_6O_3$, außerdem Gummi.

Asa foetida (von *Ferula Scorodosma*) ist in frischem Zustande weiß, färbt sich an der Luft bald rosarot. Enthält ein ätherlösliches Harz, welches der Ferulasäureester des Asaresinotannols $C_{24}H_{33}O_4.OH$ ist, Gummi, 6–7% eines schwefelhaltigen ätherischen Oeles, dem der Stinkasant seinen Geruch verdankt, kleine Mengen freier Ferulasäure und Spuren Vanillin.

Gutti (von *Garcinia Morella*) gibt mit Wasser eine goldgelbe Emulsion; löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf und fällt beim Neutralisieren der Lösung in gelben Flocken aus. Enthält **Gambogiaharz** (Gambogiasäure $C_{30}H_{24}O_4$), Gummi und phenolartige Körper.

Kautschuk ist ein Bestandteil des Milchsaftes vieler Pflanzen. Namentlich liefern verschiedene Mitglieder der Euphorbiaceen diesen wertvollen Stoff. Der an der Luft oder durch künstliche Trocknung erhärtete Milchsaft gelangt als Rohkautschuk in den Handel und ist von bräunlicher Farbe. In reinem Zustande ist er weiß. Alkohol und Aether lösen ihn nur wenig, am besten löst er sich in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Er enthält keinen Sauerstoff. — Beim Erwärmen nimmt er Schwefel auf (Vulkanisieren) und wird dann widerstandsfähiger und fester. Kautschuk mit etwa 60% Schwefelgehalt ist hart wie Horn und heißt Hartgummi oder Ebonit. Hart gewordene Kautschukgegenstände können in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre erweicht werden. Der Kautschuk besteht aus mehreren amorphen Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_n$, welche Kautschin, Isopren und Heven genannt werden.

Guttapercha, der eingetrocknete Milchsaft von *Isonandra Gutta*. In rohem Zustande eine zähe braune Masse. Durch Auflösen in Benzin, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wird sie gereinigt und ist dann weiß. Ist sauerstoffhaltig und dem Kautschuk sehr ähnlich. In der Wärme erweicht sie und kann dann in Formen gepreßt, auch in Platten gewalzt werden. Sie besteht aus den amorphen Kohlenwasserstoffen Gutta (weiß) $(C_{10}H_{16})_n$ und Fluavil (gelb) $(C_{10}H_{16})_n$. Daneben enthält sie das indifferente sauerstoffhaltige Alban $C_{40}H_{64}O_2$. — Eine Auflösung von Guttapercha in Chloroform heißt *Traumaticin*.

Balsame.

Sie bilden den Uebergang von den ätherischen Oelen zu den Harzen und sind Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen.

Balsamum Copaive (von verschiedenen *Copaifera*-Arten) gibt bei der Destillation mit Wasser Terpene; im Rückstande hinterbleibt Kopaivasäure. — In dünnen Schichten ausgebreitet, trocknet der Balsam zu einem glänzenden Lack ein und dient daher zur Darstellung feinerer Lacke.

Balsamum Peruvianum (von *Toluijera Pereira*) enthält als Hauptbestandteil Cinnamein (Benzoessäurebenzylester $C_6H_5CO_2 \cdot C_7H_7$ und Zimtsäurebenzylester $C_6H_5-CH=CH-COOC_6H_5$), ferner Harz, welches ein Ester des Peruresinotannols $C_{18}H_{20}O_5$ mit Zimtsäure und Benzoessäure ist, freie Zimtsäure, kleine Mengen Vanillin, Extraktivstoffe, Wasser. Er löst sich in Alkohol fast vollkommen auf.

Styrax (von *Liquidambar orientale*) ist in Alkohol nur teilweise löslich. Zum pharmazeutischen Gebrauche soll die Handelsware gereinigt werden. Sie wird in Benzol gelöst und die filtrierte Lösung eingedampft. Bestandteile sind: freie Zimtsäure, Zimtalkohol, Styracin (= Zimtsäure-Zimtester), ferner Styrol und Styracinol $C_{16}H_{20}O_2$.

Glykoside (Glukoside).

Unter Glykosiden (Glukosiden) verstehen wir eine Anzahl von im Pflanzenreich weit verbreiteten Substanzen, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Aetzalkalien, auch durch Einwirkung gewisser Fermente (z. B. Emulsin, Myrosin) in Glykosen (Zuckerarten, und zwar meist Traubenzucker) und andere Substanzen zerfallen. Man kann sie daher als ätherartige Verbindungen auffassen, welche aus Zucker und jenen

„anderen Substanzen“ durch Wasserabspaltung entstanden sind. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie bei der Einwirkung von Fermenten nehmen sie wiederum Wasser auf und zerfallen in ihre Komponenten (Hydrolyse genannter Vorgang). Sie sind bisher in fast allen Pflanzen und in allen Pflanzenorganen (Blätter, Rinde, Wurzel, Früchten) gefunden worden. Zu ihrer Gewinnung extrahiert man die Pflanzen mit Wasser, fällt aus der Lösung durch neutrales Bleiacetat die Gerbstoffe und andere Substanzen. Aus der filtrierten Lösung werden dann durch basisches Bleiacetat die Glykoside als unlösliche Bleiverbindungen gefällt, welche man durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

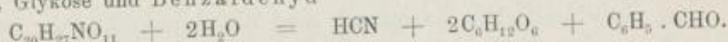
Aeskulin, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$, kommt namentlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* vor. Es ist von bitterem Geschmack und in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung zeigt schön blaue Fluoreszenz. Es zerfällt in Aeskuletin und Glykose.



Isomer mit Aeskulin ist **Daphnin** (in der Rinde von *Daphne alpina*), welches in **Daphnetin** und Zucker gespalten wird.

Methyläskuletin, $C_9H_8(CH_3)O_4$, ist die sog. **Chrysatropasäure**, d. i. der Schillerstoff der Belladonna, und identisch mit dem Skopoletin.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kernen unseres Steinobstes (z. B. Kirschen, Pflaumen, Aprikosen, Pfirsiche), ferner in den Blättern und Früchten des Kirschlorbeers u. a. m. Man gewinnt es durch Ausziehen entölter bitterer Mandeln mit siedendem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung durch Aether als ein weißes Kristallpulver, das leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch Säuren, Alkalien, Fermente wird es gespalten in **Blausäure**, **Glykose** und **Benzaldehyd**

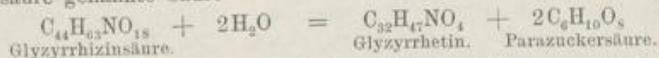


Das in den bitteren Mandeln enthaltene **Emulsin** verliert in der Siedehitze seine fermentativen Eigenschaften; es muß das Mandelpulver daher behufs der Spaltung stets genügend lange Zeit mit kaltem Wasser mazeriert werden.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, in den Blättern von *Arbutus Uva ursi* enthalten, wird in **Glykose** und **Hydrochinon** gespalten.

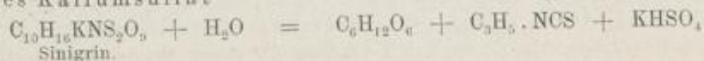


Glyzyrrhizin, $C_{44}H_{63}NO_{18}$, ist in der Süßholzwurzel teils frei, teils an Calcium und Ammoniak gebunden vorhanden und wird als das Ammoniaksalz der Glyzyrrhizinsäure aufgefaßt. Man erhält diese durch Ausfällen des ammoniakalischen Auszuges der Süßholzwurzel mit verdünnter Schwefelsäure. Sie ist ein braunes, süßschmeckendes Pulver, das in kaltem Wasser, in Alkohol und in wäßrigem Ammoniak löslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in **Glyzyrrhetin** und eine **Parazuckersäure** genannte Säure



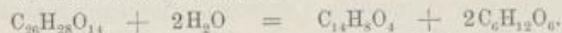
Indikan, $C_{14}H_{17}NO_6$, ist in allen Indigo liefernden Pflanzen enthalten. Bei der Spaltung liefert es neben Zucker verschiedene Körper, von denen der wichtigste das **Indigoweiß** ist, welches an der Luft bald in Indigoblau übergeht.

Myronsäure, $C_{10}H_{17}NS_2O_9 + H_2O$, ist als Kaliumsalz (= **Sinigrin**) in dem Samen des schwarzen Senfes enthalten. Es zerfällt in **Zucker**, **Allylsenfö**l und **primäres Kaliumsulfat**



entweder bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder des in den Senfsamen enthaltenen Fermentes „Myrosin“.

Ruberythrinsäure, $C_{20}H_{28}O_{14}$. Ist in der Krappwurzel enthalten und zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Alizarin.



Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in der Rinde vieler Weiden- und Pappelarten vor. Zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Saligenin $C_7H_8O_2$.



Organische Basen, Alkaloide.

Unter organischen Basen verstehen wir Verbindungen basischen Charakters, welche sich vom Ammoniak dadurch ableiten, daß Wasserstoffatome desselben durch organische Reste vertreten sind. Wir haben bereits eine Reihe solcher Verbindungen kennen gelernt, z. B. Methylamin, Trimethylamin, Anilin, Toluidin u. s. w. Sie charakterisieren sich dadurch, daß der basische Charakter des Ammoniaks in diesen Verbindungen erhalten ist; sie liefern ebenso wie das Ammoniak Salze durch einfache Addition zu den Säuren.

Mit dem Namen Alkaloide umfaßt man nun solche organischen Basen, welche in Pflanzen fertig gebildet vorkommen, bzw. aus Vegetabilien durch einfache Operationen gewonnen werden können. Das natürliche Vorkommen der organischen Basen ist also das Kriterium, ob einer solchen Verbindung der Name „Alkaloid“ beigelegt wird oder nicht. — In physiologischer Beziehung sind die Alkaloide sehr wichtige Körper, weil man in ihnen fast ohne Ausnahme die wirksamen Bestandteile derjenigen Pflanzen erkannt hat, aus denen sie gewonnen werden. Und weil es in den meisten Fällen gelingt, sie in reinem Zustande zu gewinnen, so neigt die Therapie immer mehr dazu, statt der unsicher und ungleichmäßig wirkenden Vegetabilien die bezüglichen Alkaloide zu verordnen. — Die aus faulenden tierischen Geweben isolierten Basen, welche gewissen Alkaloiden sehr ähnlich sind, nennt man Ptomaine oder Ptomatine.

Zur Gewinnung der Alkaloide extrahiert man in der Regel die betreffenden Pflanzenteile mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; aus der Lösung, welche die salzsauren oder schwefelsauren Salze der Alkaloide enthält, können die mit Wasserdämpfen flüchtigen nach dem Uebersättigen mit Alkalien (Kalilauge, Kalkhydrat, Pottasche) durch Destillation abgeschieden werden. Zur Gewinnung der nicht flüchtigen fällt man aus der Lösung zunächst die Gerbstoffe, Glykoside, Farbstoffe mit basischem Bleiacetat aus, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei, fällt die Basen mit Alkalien aus und sammelt sie entweder mechanisch (durch Filtrieren) oder durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Aether, Chloroform, Amylalkohol.

Alle Alkaloide geben mit Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Kaliumkadmiumjodid, Quecksilberkaliumjodid u. a. sog. „allgemeinen Alkaloidreagentien“ charakteristische Niederschläge, aus denen durch Alkalien die Basen wieder in Freiheit gesetzt

werden. Die freien Alkaloide sind sämtlich nur schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; sie schmecken meist stark bitter und bläuen rotes Lackmuspapier. Ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser etc. sehr verschieden, die sauren weinsauren Salze aller bekannten Alkaloide sind in Alkohol leicht löslich.

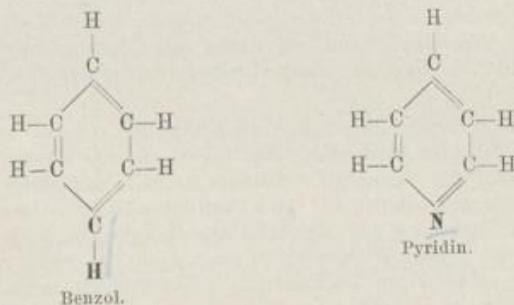
Bezüglich ihrer chemischen Konstitution ist nur bei der Minderzahl der Alkaloide Genaueres bekannt; in vielen Fällen ist nur ihre empirische Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt. — Man pflegte sie früher einzuteilen in sauerstofffreie und in sauerstoffhaltige. Erstere sind in der Regel flüchtig und mit Wasserdämpfen flüchtig, letztere meist fest und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Als Muttersubstanzen, von denen sich eine erhebliche Anzahl von Alkaloiden ableiten lassen, sind bis jetzt folgende einfacheren Verbindungen festgestellt:

Pyridin (einschl. Piperidin), Chinolin, Isochinolin, Morpholin, Xanthin. — Bei einer großen Anzahl von Alkaloiden aber ist über ihre nähere Zusammensetzung nichts bekannt.

Pyridin, C_5H_5N , *Pyridinum* entsteht bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, ist z. B. ein Bestandteil des Dippelschen Tieröles, aus welchem es auch dargestellt wird. Farblose, leichtbewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Spez. Gewicht = 0,980, Siedepunkt $116-117^\circ C$. In reinem Zustande wird es bei Asthma inhaliert, in unreinem Zustande (als sog. Pyridinbasen) zum Denaturieren von Spiritus verwendet.

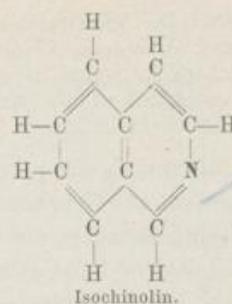
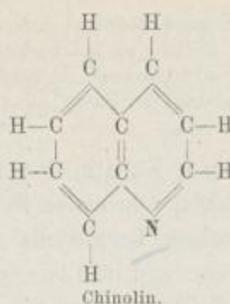
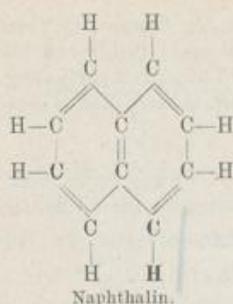
Von seiner Konstitution macht man sich die Vorstellung, daß es Benzol ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Von dem Pyridin leiten sich ähnlich wie vom Benzol eine große Anzahl Abkömmlinge ab.

Chinolin, C_9H_7N , *Chinolinum*, ist im Steinkohlenteer und im Dippelschen Tieröl (*Oleum animale aethereum*) enthalten und bildet sich bei der Destillation von Chinin und Cinchonin mit Kalilauge.

Synthetisch ist es erhalten worden durch Destillation eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. Es bildet frisch bereitet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche beim Aufbewahren nachdunkelt. Es siedet bei $238^\circ C$., ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Chemisch ist es aufzufassen als Naphthalin, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Seinem ganzen Verhalten nach charakterisiert es sich als Base, gibt also mit Säuren Salze. Pharmazeutisch wichtig ist namentlich das weinsaure Salz.

Chinolinum tartaricum wird durch Neutralisieren einer wäßrigen Weinsäurelösung mit Chinolin erhalten und kristallisiert in farblosen Kristallen von der Formel $(C_9H_7N)_2 \cdot (C_4H_6O_6)_4$, die schwach nach Bittermandelöl riechen. Es löst sich in etwa 70 Th. kalten Wassers, auch in Alkohol auf; die wäßrige Lösung besitzt nicht gerade unangenehmen, pfefferminzähnlichen Geschmack. Wegen ihrer antiseptischen und antipyretischen Eigenschaften finden das Chinolin und seine Salze medizinische Verwendung namentlich zu Pinselungen bei Diphtherie und zu kosmetischen Mundwässern.

Isochinolin, im Steinkohlenteer vorhanden und auch synthetisch dargestellt, ist die Muttersubstanz mancher Alkaloide. Konstitutionsformel siehe oben.

1. Vom Pyridin sich ableitende Alkaloide.

Piperidin, $C_5H_{11}N$, ist in geringer Menge im Pfeffer enthalten und kann in größerer Menge durch Spaltung des im Pfeffer gleichfalls vorkommenden Piperins erhalten werden. Künstlich ist es dargestellt worden durch Reduktion von Pyridin mit naszierendem Wasserstoff und ist daher als Hexahydropyridin aufzufassen: $C_5H_5N + 6H = C_5H_{11}N$. Farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, bei $106^\circ C$. siedend.

Coniin, $C_8H_{17}N$, ist in allen Teilen des Schierlings, *Conium maculatum*, namentlich aber in den Früchten enthalten. Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Früchte mit Alkohol, der etwas Schwefelsäure enthält, extrahiert, der Auszug mit Natronlauge versetzt und destilliert. Das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisiert und eingeengt, der Rückstand mit Alkohol-Aether ausgezogen, wobei nur das Coniinoxalat, nicht aber die diesem beigemengten Ammoniaksalze gelöst werden. Man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Natronlauge, schüttelt die Base mit Aether aus, destilliert den Aether im Wasserbade ab und rektifiziert das zurückbleibende Coniin im Wasserstoffstrom. Im frischen Zustande bildet es eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit von widerwärtig narkotischem Geruch und höchst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in kaltem Wasser reichlicher als in heißem. Durch Einfluß von Luft und Licht wird es dunkler und verharzt unter Sauerstoffaufnahme. Wie durch die von Ladenburg ausgeführte Synthese bewiesen wurde, ist das Coniin = Propylpiperidin = $C_5H_{10}(C_3H_7)N$.

Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist namentlich in den Samen und in den Blättern von *Nicotiana Tabacum* enthalten (Havannatabak enthält etwa 2%, ordinäre Pflanzersorten bis zu 10%). Die Darstellung erfolgt aus den Tabaksblättern genau wie unter Coniin angegeben ist. — Das Nikotin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, farbloses Oel von widerwärtigem betäubendem Geruch. Unter dem Einfluß von Luft und Licht bräunt es und verdickt es sich bald. Es gehört gleichfalls zu den stärksten Giften. Es ist eine zweisäurige Base. Das salzsaure Salz hat also beispielsweise die Formel $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$.

Arekolin. In der Arekanuß sind fünf Alkaloide, unter ihnen auch das Arekolin, $C_8H_{11}NO_2$, aufgefunden worden. Zur Darstellung zieht man die Arekanüsse mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und fällt die Auszüge mit Kaliumwismutjodid. Der die Alkaloide enthaltende Niederschlag wird mit Baryumkarbonat und Wasser gekocht, die filtrierte Lösung mit Barythydrat versetzt und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Alkaloid als gelbliches Oel.

Arecolinum hydrobromicum, $C_8H_{11}NO_2 \cdot HBr$, wird durch Neutralisation des Arekolins mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Farblose Nadeln, Schmelzp. 167. In der wäßrigen Lösung erzeugt Jodjodkalium einen braunen Niederschlag.

Pilocarpinum, $C_{11}H_{16}N_2O_2$. Kommt neben Jaborin in den Jaborandiblättern vor. Die Abscheidung der Base aus diesem Material geschieht nach einem komplizierten Verfahren, dessen Beschreibung uns zu weit führen würde.

Pilocarpinum hydrochloricum, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$, bildet farblose, hygroscopische Nadeln von bitterem Geschmack und schwach saurer Reaktion, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Chloroform und Aether aber fast unlöslich sind. In rauchender Salpetersäure lösen sie sich mit blaßgrünlicher Färbung. Die verdünnte wäßrige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt, Natronlauge bringt nur in konzentrierten Lösungen Trübung hervor. (Prüfung auf fremde Alkaloide.)

Atropinum, $C_{17}H_{23}NO_3$. Ist in allen Teilen der Tollkirsche, *Atropa Belladonna*, enthalten. Zur Darstellung extrahiert man gepulverte Beladonnawurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dampft die Kolaturen bis auf Sirupdicke ein. Hierauf setzt man Kaliumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt mit Aether wiederholt aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt das Atropin als amorphe Masse, die durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten desselben kristallinisch erhalten werden kann. Es bildet weiße bei $115^\circ C$. schmelzende Kristalle, die in etwa 300 Tl. Wasser löslich sind; die Lösung schmeckt rein bitter. Beim Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure zerfällt das Atropin in Tropasäure und Tropin.



Aus diesen Bestandteilen ist es auch synthetisch dargestellt worden. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzaldehyd oxydiert. Atropin ist optisch inaktiv.

Reaktionen. 1. Erwärmt man ein Körnchen Atropin mit konz. Schwefelsäure, bis die Lösung eben anfängt sich schwach zu bräunen, und fügt nun vorsichtig ein gleiches Vol. Wasser hinzu, so tritt ein hyazinthenartiger Geruch auf. 2. Die Atropinverbindungen wirken schon in großer Verdünnung erweiternd auf die Pupille: am empfindlichsten hiefür ist das Katzenauge. 3. Dampft man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure zur Trockne, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher durch Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge violett wird (*Vitalische* Reaktion).

Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_{1/2} \cdot H_2SO_4$, wird durch Eintragen von Atropin in eine erwärmte Mischung von 1 Tl. Schwefelsäure und 3 Tl. Alkohol bis

zur genauen Neutralisation erhalten. Es ist ein weißes kristallinisches Pulver, das sich in gleichen Teilen Wasser oder in 3 Tl. Spiritus zu neutral reagierender Flüssigkeit löst: in Aether oder Chloroform ist es unlöslich (Unterschied von der freien Base).

Prüfung. Erhitzt man 0,01 g im Reagenzglas vorsichtig, bis weiße Nebel zu entweichen beginnen, und darauf unter Zusatz von 1,5 ccm konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so soll sich auf raschen Zusatz von 2 ccm Wasser ein angenehmer, blumenartiger Geruch entwickeln. — Gibt man alsdann in diese Flüssigkeit einen kleinen Kristall von Kaliumpermanganat, so muß Bittermandelölgeruch auftreten (s. oben). — Die wäßrige Lösung werde wohl durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak getrübt (fremde Alkaloide), Schwefelsäure löse das Salz ohne Färbung; diese Lösung bleibe auch nach Zusatz von Salpetersäure ungefärbt (fremde Alkaloide, fremde organische Substanzen).

Hyoscyaminum, $C_{17}H_{23}NO_3$. Kommt neben Atropin in der Belladonna, im Bilsenkraute und anderen Solaneen vor. Es ist mit Atropin isomer und verhält sich chemisch ganz so wie dieses. Es unterscheidet sich vom Atropin durch die Eigenschaften des Golddoppelsalzes, ferner dadurch, daß es optisch aktiv und zwar linksdrehend ist (l°). — Im übrigen gibt es die oben für Atropin angegebenen drei Reaktionen. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus oder durch Einwirkung von ätzenden Alkalien geht es in Atropin über.

Scopolaminum, $C_{17}H_{21}NO_4$ (**Hyoscinum**). Kommt neben Hyoscyamin und Atropin im Bilsenkraute und anderen Solaneen vor. Es gibt gleichfalls die Reaktionen, welche oben für Atropin angegeben waren.

Durch Kochen mit Barytwasser wird es in Skopolin und Atropasäure zerlegt:



Scopolaminum hydrobromicum (**Hyoscinum hydrobromicum**), Hyoscinhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Neutralisieren von Hyoscin mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und gibt die Vitalische Reaktion; s. bei Atropin.

Homatropinum, $C_{16}H_{21}NO_3$, oder Oxytoluyltropein wird erhalten, indem man Tropin (das Spaltungsprodukt des Atropins) mit Mandelsäure bei Gegenwart von Salzsäure erhitzt.



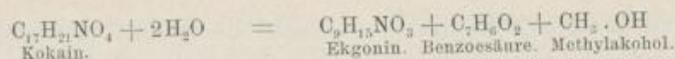
Kristalle, bei etwa 95° C. schmelzend. Das Homatropin gibt die Vitalische Reaktion nicht mehr so deutlich wie Atropin und Hyoscyamin.

Homatropinum hydrobromicum, Homatropinhydrobromid, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HBr$, wird durch Sättigen von Homatropin mit Bromwasserstoffsäure erhalten und bildet ein weißes, geruchloses kristallinisches Pulver, welches die Vitalische Reaktion nur vorübergehend gibt; vgl. bei Atropin.

Cocainum, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt in den Kokablättern (von *Erythroxylon Coca* Lam.) natürlich vor.

Zur Darstellung werden die gepulverten Kokablätter, um die Base in Freiheit zu setzen, zunächst mit Sodalösung getränkt, alsdann getrocknet und hierauf mit Petroläther, Benzin oder Petroleum extrahiert. Die Auszüge, welche die freie Kokainbase enthalten, werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die saure Lösung enthält das Kokain als schwefelsaures Salz. Durch Zusatz von Natriumkarbonat wird die freie Kokainbase gefällt und hierauf durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Farblose, prismatische Kristalle. Schmelzp. 98° C. Bitterschmeckend, macht die Zungennerven vorübergehend gefühllos. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure gespalten in: Benzoesäure, Methylalkohol und Ekgonin.



Aus diesen Spaltungsprodukten kann es auch wieder aufgebaut werden (sog. synthetisches Kokain). Neben dem Kokain sind in den Kokablättern noch andere Basen enthalten, z. B. flüssige, noch ungenügend bekannte, welche als Hygrin zusammengefaßt werden, ferner feste, welche als Koka-Nebenalkaloide bezeichnet werden und (wie das Isatropylkokain) zum Teil stark giftig sind.

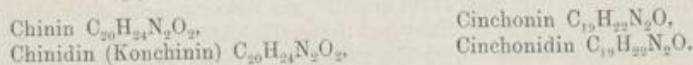
Cocainum hydrochloricum, Kokainhydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$, wird durch Neutralisieren von Kokain mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol dargestellt. Farblose Kristalle, in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösungen reagieren neutral. In der wäßrigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen weißen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weißen Niederschlag (von freiem Kokain), welcher in Weingeist und in Aether leicht löslich ist. Wird Kokainhydrochlorid mit der gleichen Menge Kalomel zusammengerieben, so schwärzt sich die Mischung beim Befeuichten mit verdünntem Weingeist infolge Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Aus der einigermaßen konzentrierten wäßrigen Lösung fällt Kaliumpermanganat violettes Kokainpermanganat (charakteristisch).

Prüfung. Je 0,1 g des Kokainhydrochlorids sollen sich in 1 ccm konz. Schwefelsäure, ebenso in 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung lösen. (Gelbe oder rötliche Färbung wird durch nicht näher bekannte Verunreinigungen verursacht.) — Man löse 0,1 g des Salzes in 5 ccm Wasser und füge 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, sowie 5 Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung $\frac{1}{1000}$ hinzu. Es darf innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde keine Abnahme der Färbung bemerkbar sein. (Entfärbung würde bei Gegenwart von Nebenalkaloiden der Koka, besonders Cinnamylkokain erfolgen.) — Wird 0,1 g Kokainhydrochlorid mit 1 ccm konz. Schwefelsäure 5 Minuten auf 100° erhitzt, so macht sich auf vorsichtigen Zusatz von 2 ccm Wasser der Geruch nach Benzoesäuremethylester bemerkbar (aus den Spaltungsprodukten des Kokains entstanden). Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich Kristalle von Benzoesäure aus, die durch Zusatz von 2 ccm Weingeist wieder gelöst werden. — Auf Zusatz von Chromsäure zur wäßrigen Lösung entsteht ein wieder verschwindender gelber Niederschlag, der sich aber beim Ansäuern mit Salzsäure dauernd ausscheidet (Kokainchromat). — Man löst 0,1 g Kokainhydrochlorid in 100 ccm Wasser, fügt 4 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu, mischt leicht und läßt, ohne zu bewegen oder zu rühren, stehen. Innerhalb einer Stunde sollte eine Trübung nicht entstehen (eine solche würde wahrscheinlich aus dem giftigen und schwerlöslichen Isatropylkokain bestehen). — Das Kokainhydrochlorid verliert bei 100° nicht an Gewicht. Es sei also das wasserfreie und nicht das mit 1 Mol H_2O kristallisierende Salz.

2. Vom Chinolin sich ableitende Alkaloide.

Chinaalkaloide.

Die von verschiedenen *Cinchona*-Arten stammenden Chinarinden enthalten außer einem Gerbstoff (Chinagerbsäure) eine Anzahl von Basen (Alkaloiden), von denen die nachstehenden die wichtigsten sind.



Am reichlichsten kommen in allen Chinarinden Chinin und Cinchonin vor, und zwar überwiegt in den früher officinellen braunen Chinarinden (*Cortex Chinac fuscus*) das Cinchonin — sie enthalten etwa 1—1,5 % Cin-

chonin und nur 0,5 % Chinin —, während die gelben und roten Chinarinden (*Cortex Chinae Calisayae* und *succirubrae*) mehr Chinin (ca. 3,5 % Chinin und 0,5—2 % Cinchonin) enthalten. Das gegenwärtig gültige Arzneibuch läßt jede Chinarinde zu, deren Gesamtgehalt an Alkaloiden mindestens 5 % beträgt, gibt aber unter diesen Umständen der von *Cinchona succirubra* stammenden Kulturrinde den Vorzug.

Gewinnung der Chinaalkaloide. Man extrahiert die grobgepulverte Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser, engt die Auszüge durch Abdampfen ein und setzt Natriumkarbonat im Ueberschuß hinzu, wodurch ein Niederschlag, aus Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin bestehend, erhalten wird. Man löst denselben in schwefelsäurehaltigem Wasser und dampft die Lösung nach dem Entfärben mit Tierkohle ein. Es kristallisiert erst Chininsulfat, dann Cinchoninsulfat heraus; die letzten Mutterlaugen enthalten Chinidinsulfat und Cinchonidinsulfat. — Durch Versetzen derselben mit Natronlauge erhält man einen dunkelgefärbten harzigen Niederschlag, der wesentlich aus Chinidin und Cinchonidin besteht und als Chinioidem in den Handel kommt.

Chininum, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Die freie Base wird aus den Lösungen der Chininsalze durch Ammoniak, Natriumkarbonat, Kalilauge abgeschieden und bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das in Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Es schmilzt bei $120^{\circ} C.$, schmeckt stark bitter; seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Es ist eine zweisäurige Base und gibt sowohl mit 1 Aequivalent als auch mit 2 Aequivalenten von Säuren Salze.

Reaktionen. 1. Fügt man zur Lösung eines Chininsalzes starkes Chlorwasser und hierauf Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochinreaktion, von $\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ = grüner Zweig). 2. Löst man ein Chininsalz in Chlorwasser und fügt hierauf geringe Mengen Ferrocyankalium und Kalilauge oder Ammoniak hinzu, so entsteht eine tiefrote Färbung, welche durch Säuren wieder verschwindet.

Chininum hydrochloricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$, eigentlich ein basisches Salz, wird entweder durch Umsetzung von Chininsulfat mit Baryumchlorid oder durch Auflösen von Chinin in Salzsäure erhalten. Es bildet weiße, weiche Kristallnadeln, welche mit 3 Tl. Spiritus oder 34 Tl. Wasser neutrale Lösungen geben. Dieselben zeigen, auch auf Zusatz freier Säuren, keine Fluoreszenz, dagegen geben sie die Thalleiochinreaktion und nach dem Verdünnen durch Wasser mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung. Bei $100^{\circ} C.$ getrocknet verliere es nicht mehr als 9% Wasser (die Theorie verlangt 9,08%). — 2 g des Salzes werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von $60^{\circ} C.$ gelöst; diese Lösung werde mit 1 g unverwittertem, zerriebenem Natrium sulfuricum gleichmäßig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten lasse man $\frac{1}{2}$ Stunde bei $15^{\circ} C.$ stehen, dann presse man durch ein Stück trockene Leinwand von 100 qcm und filtriere die Kolatur. 5 ccm des Filtrates müssen, in der unter Chinin sulfuricum beschriebenen Form geprüft, zur Klärung nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbrauchen (Prüfung auf Nebenalkaloide, namentlich Cinchonidin). — Die 1%ige Lösung werde durch Baryumnitrat nur schwach (Schwefelsäure), durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht getrübt (Barytsalze). — Beim Befeuhten mit Salpetersäure färbe es sich nicht rot (Morphin, Brucin). — Mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chlorwasser durchschüttelt, färbe es sich innerhalb fünf Minuten nicht tiefgelb (fremde Alkaloide, namentlich Morphin).

Chin
schwefelsäure gew
Geschmack
sind. Vor
Lösung is
parat) un
Fluoreszen
aber mit
chloricum

Prüf
wichtiges a
schon dur
Bein
gefärbt w
nische St
Mischung
mung auf
bleiben.

Erkalten
Chininsul
Probierro
unter hä
setze ma
2 Stunde
großes S
Filterper
Filtrates
von $15^{\circ} C$
nicht me
ungehöri
Sie beru
löslich a
viel größ
aus ihre
Ammonia
forderlich

Ch
Chininsu
Es ist ei
mit 11
Lösungen
nicht me
salze zei

Ch
welches
betragen

Ch
durch F
liches P

Ch
der Ch
moniak
wasche

Chininum sulfuricum, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$, eigentlich basisch schwefelsaures Chinin, wird durch Neutralisation von Chinin mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es bildet weiche, seidenglänzende, weiße Kristallnadeln von bitterem Geschmack, die in 6 Tl. siedendem Spiritus oder in 25 Tl. siedendem Wasser löslich sind. Von kaltem Wasser sind etwa 800 Tl. zur Lösung erforderlich. Die wäßrige Lösung ist neutral oder wenigstens nicht sauer (Unterschied von dem folgenden Präparat) und zeigt nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure bläuliche Fluoreszenz. Sie zeigt die Thalleiochinreaktion und gibt mit Baryumnitrat, nicht aber mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag (Unterschied von Chininum hydrochloricum).

Prüfung. Durch Trocknen bei $100^\circ C$. soll das Salz höchstens 15% seines Gewichtes an Wasser verlieren (die Theorie verlangt 16,18%, indessen wird das Salz schon durch Verwittern an der Luft meist viel wasserärmer).

Beim Befeuchten mit Schwefelsäure oder Salpetersäure soll das Chininsulfat nicht gefärbt werden (fremde Alkaloide, wie Morphin, Brucin, Strychnin, ferner organische Stoffe, z. B. Zucker). — 1 g des Chininsulfates muß sich in 7 ccm einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol unter kurzer Erwärmung auf $40-50^\circ C$. klar lösen; die Lösung soll auch nach dem Erkalten völlig klar bleiben. (Ungelöst würden hierbei bleiben Zucker, unorganische Salze; nach dem Erkalten würden sich ausscheiden Chinidinsulfat, Cinchoninsulfat.) — 2 g Chininsulfat, welches bei $40-50^\circ C$. völlig verwittert ist, übergieße man in einem Probierröhre mit 20 ccm destilliertem Wasser und stelle das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter häufigem Umschütteln in ein auf $60-65^\circ C$. erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probierröhr in Wasser von $15^\circ C$. und lasse es, unter häufigem Schütteln, 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann presse man die Masse durch ein ca. 100 qcm großes Stück Leinwand (Taschentuch) und filtriere die Kolatur durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des $15^\circ C$. zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von $15^\circ C$. hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Hierzu sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden. Die Prüfung soll einen ungehörig hohen Gehalt an Nebenalkaloiden, besonders Cinchonidin, nachweisen. Sie beruht auf folgenden Tatsachen: Chininsulfat ist in Wasser sehr viel schwieriger löslich als die Sulfate der sog. Nebenalkaloide. Von den letzteren gehen daher sehr viel größere Mengen in Lösung, welche zur Wiederauflösung der durch Ammoniak aus ihren Lösungen ausgeschiedenen freien Basen auch sehr viel größere Mengen Ammoniak erfordern. Bei reinem Chininsulfat beträgt die zur Wiederauflösung erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit = 3,5 ccm. (Kernersche Probe.)

Chininum bisulfuricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$, entsteht, wenn man Chininsulfat unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser löst und kristallisieren läßt. Es ist eigentlich das neutrale Salz. Es bildet weiße, glänzende, bittere Prismen, welche mit 11 Tl. Wasser oder 32 Tl. Spiritus bläulich fluoreszierende, sauer reagierende Lösungen geben. Es schmilzt bei etwa $80^\circ C$. Durch Trocknen bei $100^\circ C$. darf es nicht mehr als 23% Wasser verlieren (die Theorie verlangt 22,99%). Wie alle Chininsalze zeige es die Thalleiochinreaktion. Ist nicht mehr offiziell.

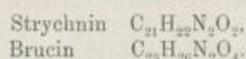
Chininum ferro-citricum, ist ein Gemenge von Ferrocitrat mit Chinincitrat, welches geringe Mengen von Ferricitrat enthält. Der Gehalt an Chinincitrat soll 13% betragen, was etwa 10% Chinin entspricht.

Chininum tannicum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_{14}H_{10}O_5$, Gerbsaures Chinin, wird durch Fällen einer Lösung von Chininsulfat mit einer Tanninlösung erhalten. Gelbliches Pulver, welches etwa 30% Chinin enthält.

Chinioidinum. Aus den Mutterlaugen, welche bei Gewinnung der Chinaalkaloide übrig bleiben, wird durch Natriumkarbonat oder Ammoniak ein dunkel gefärbter Niederschlag gefällt, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser umgeschmolzen und meist in Stangenform als Chini-

oidinum (oder amorphes Chinin) in den Handel kommt. Dasselbe ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener amorpher Basen, die sich wahrscheinlich aus den kristallisierenden Alkaloiden im Verlaufe der Fabrikation erst bilden. Angeblich besteht das Chinioidin aus amorphem Chinin, amorphem Chinidin, Chinizin, Cinchonidin, gemengt mit unbekanntem Farbstoffen. Es bildet dunkelbraune, harzartige, leichtzerbrechliche Massen von glänzendem, muscheligen Bruch und bitterem Geschmack. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich dagegen leicht in angesäuertem Wasser, in Spiritus und in Chloroform.

Strychnosalkaloide.



Diese beiden Alkaloide kommen in den Samen und in anderen Teilen verschiedener Strychnosarten, namentlich in den Brechnüssen (von *Strychnos nux vomica*) und in den Ignatiushohnen (von *Strychnos Ignatii*) vor.

Zur Darstellung extrahiert man gepulverte Brechnüsse mit heißem 50%igem Alkohol, fällt aus der Lösung die Farbstoffe durch Bleiacetat, hierauf den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff und scheidet die Basen durch Magnesia ab. Aus dem entstandenen Niederschlage wird durch kalten Alkohol Brucin, durch heißen Alkohol Strychnin ausgezogen.

Strychninum, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, kristallisiert in farblosen Prismen, schmeckt intensiv bitter und ist in Wasser, absolutem Alkohol und Aether nahezu unlöslich. In wässrigem Alkohol und in Chloroform ist es löslich. Mit 1 Aequivalent der Säuren bildet es neutrale Salze.

Reaktionen. 1. Löst man ein Körnchen Strychnin in stark verdünnter Schwefelsäure und fügt etwas Kaliumdichromatlösung hinzu, so entsteht ein Niederschlag von gelbem Strychninchromat. Bringt man dieses nach Absaugen der Mutterlauge durch Filtrierpapier in konz. Schwefelsäure, so entstehen schön violette Farbenringe. 2. In Strychninsalzlösungen entsteht auf Zusatz von Sulfocyankalium (Rhodankalium) ein Niederschlag von sehr schön kristallisiertem Sulfocyanstrychnin. 3. Verreibt man ein Körnchen Ceroxyduloxyd mit konz. Schwefelsäure und fügt eine Spur Strychnin oder ein Salz desselben in Substanz hinzu, so entsteht schön blaue Färbung.

Strychninum nitricum, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$, wird durch Auflösen von Strychnin in verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es bildet farblose Kristallnadeln von stark bitterem Geschmack und löst sich in 90 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, ferner ist es in 70 Th. kaltem oder 5 Th. siedendem Spiritus löslich. Wird ein Körnchen dieses Salzes in siedende Salzsäure eingeworfen, so färbt es diese andauernd rot.

Prüfung. Mit Salpetersäure angerieben darf es sich wohl gelb, nicht aber rot färben (Brucin, Morphin). Desgleichen darf es durch konz. Schwefelsäure nicht gefärbt werden (fremde Alkaloide, Zucker). — Aus einer konzentrierten wässrigen

sauren Strychninitratlösung fällt Kaliumchromat rotgelbes chromsaurer Strychnin, welches auf Zusatz von konz. Schwefelsäure violett gefärbt wird (s. oben).

Man beachte, daß das zum Vertilgen von Ungeziefer angebotene sog. Strychnin(nitrat) zum größten Teil aus „Brucin“ besteht. Die Fabrikanten suchen auf diese Weise das abfallende Brucin zu verwerten.

Brucinum, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, bildet farblose Prismen oder Tafeln, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol aber leicht löslich. Durch konz. Salpetersäure wird es rot gefärbt. Es wird namentlich in der Trinkwasseranalyse zum Nachweis der Salpetersäure benützt:

Man löst ein Körnchen Brucin in konz. reiner Schwefelsäure und setzt dieser Lösung tropfenweise das zu untersuchende Wasser zu. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht schon bei den ersten Tropfen Rotfärbung.

Das zum Vertilgen von Ungeziefer angebotene Brucin ist häufig stark strychninhaltig.

3. Vom Isochinolin sich ableitende Alkaloide.

Opiumalkaloide.

Das Opium, der eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält eine ganze Musterkarte von Alkaloiden. Nachstehend angeführte sind bisher mit Sicherheit in demselben erkannt und isoliert worden: Morphin, Kodein, Narkotin, Thebain, Narcein, Papaverin, Kryptopin, Laudanin, Laudanosin, Pseudomorphin, Porphyroxin, Hydrokotarnin, Lanthopin, Kodamin, Protopin, Opianin, Rhöadin, Metamorphin. Dieselben sind im Opium teils in freiem Zustande, zum größten Teile jedoch an Mekonsäure und geringe Mengen an Schwefelsäure gebunden vorhanden.

Das wichtigste dieser Alkaloide ist das Morphin, es ist auch in größter Menge vorhanden. Gutes Opium enthält 10—20% Morphin. — Ebenfalls in reichlicher Menge kommt das Narkotin vor, dessen Gehalt bis auf 10% steigen kann. Die Menge der übrigen Basen dagegen beträgt für jede einzelne von ihnen noch nicht 1%. Es sollen hier nur in Betracht gezogen werden Morphin, Kodein und Narkotin.

Gewinnung der Basen. Man zieht grob gepulvertes Opium mit warmem Wasser aus und schlägt durch Zusatz von Calciumchloridlösung die Mekonsäure als unlösliches Calciumsalz nieder. Das Filtrat wird durch Eindampfen eingeengt, wobei sich zunächst die salzsauren Salze des Morphins und Kodeins ausscheiden. Man löst dieselben in Wasser und setzt Ammoniak hinzu, wodurch nur Morphin gefällt wird, während Kodein in Lösung bleibt. — Durch Versetzen der von den salzsauren Salzen des Morphins und Kodeins abfiltrierten Mutterlauge mit Ammoniak wird Narkotin gefällt, während Narcein in Lösung bleibt.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, kristallisiert in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen, welche sich in 1000 Tl. kaltem oder 400 Tl. siedendem

Wasser, sowie in 30—40 Tl. Alkohol, auch in heißem Amylalkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es schwer löslich. Es löst sich dagegen in ätzenden Alkalien, auch in flüchtigen Oelen; in Ammoniak ist es nur schwer löslich.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Morphin eine ein-säurige Base, es liefert also den Ammoniaksalzen analog zusammengesetzte Salze. Gleichzeitig aber ist es, wie aus der Löslichkeit in ätzenden Alkalien hervorgeht, eine Art Phenol. Ferner ist es charakterisiert durch ein bedeutendes Reduktionsvermögen; es reduziert Ferricyankalium zu Ferrocyanalium, Silbersalze zu metallischem Silber u. s. w. Auf diese Eigenschaft des Morphins sind eine Anzahl von Reaktionen gegründet.

Reaktionen. 1. Durch konz. Salpetersäure wird es erst blutrot, dann gelb gefärbt. 2. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos auf; wird diese Lösung aber kurze Zeit auf 100° C. erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure oder Natriumhypochlorit versetzt, so färbt sie sich violett, allmählich rot. 3. Eine Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid hat bräunliche Farbe. Auf Zusatz von Morphin oder dessen Salzen entsteht in derselben ein blauer Niederschlag, Berliner Blau, indem das Ferricyankalium zu Ferrocyanalium reduziert wird. 4. Reibt man Morphin mit etwas konz. Schwefelsäure an und streut Wismutsubnitrat darauf, so erfolgt Abscheidung von schwarzem metallischen Wismut. 5. Wird ein Gemisch von 1 Tl. Morphin mit 4 Tl. Zucker in konz. Schwefelsäure eingetragen, so färbt sich die Mischung rot; durch Zusatz eines Tropfens Bromwasser wird die Rotfärbung verstärkt.

Morphinum aceticum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_3O_2 + H_2O$, wird durch Auflösen von Morphin in Essigsäure und Kristallisierenlassen der Lösung als ein gelbliches Kristallpulver gewonnen. Dieses Salz ist sehr wenig beständig, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure abgibt und in schwerlösliches basisches Acetat übergeht. Das Arzneibuch schreibt daher vor, daß an Stelle dieses Präparates stets das beständigere salzsaure Morphin dispensiert werden soll, wenn *Morphinum aceticum* zu subkutanen Einspritzungen verordnet wird.

Morphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$. Durch Auflösen von Morphin in verdünnter Salzsäure und Einengen der filtrierten Lösung zu gewinnen. — Es bildet weiße, glänzende, nadelförmige Kristalle und kommt im Handel meist in Form von würfelförmigen, aus mikroskopischen Kristallen bestehenden Stücken vor. Es löst sich in 25 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur; die Lösung schmeckt stark bitter und reagiert neutral. Ebenso löst es sich in 50 Tl. Spiritus.

Prüfung. Bei 100° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet, verliere es nicht mehr als 14,5% Wasser. (Die 3 Mol. Kristallwasser entsprechen 14,4%.) Die wäßrige Lösung soll auf Zusatz von Kaliumkarbonat sofort weiße Kristalle abscheiden. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entstehe ein Niederschlag von Morphin, der sich weder in einem Ueberschuß von Ammoniak, noch in Aether leicht löst, mit Leichtigkeit dagegen wieder gelöst wird von Natronlauge oder Kalkwasser (s. oben). — Wird die Lösung in Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlasse der Aether beim Verdunsten, keinen wägbaren Rückstand (Narkotin, welches in Natronlauge nicht löslich ist). Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird das Salz rot. — Reibt man es mit konz. Schwefelsäure an und streut Wismutsubnitrat darauf, so erfolgt unter Braunfärbung Reduktion des letzteren zu metallischem Wismut. — So oft essigsaures Morphin zu

subkutan
Morphin

Mo
sation vo
lösen Na
Spiritus i
100° C. b
entsprech

Sal
abs

und
Bei
sche
Um
neig

weiß
In A
feuch
Auf
von
Gefä
nitra
sich
schei

mit

wass
Morp
 $C_{17}H$
nur
stalle
ist es
In A
Wass
10 g
beim
tiefbl

Wird
mit A
Weingeis

subkutanen Einspritzungen verordnet werden sollte, ist an dessen Stelle das salzsaure Morphin zu dispensieren und zu berechnen.

Morphinum sulfuricum, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$, wird durch Neutralisation von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln und löst sich in 14,5 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Auch in Spiritus ist es löslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Durch Austrocknen bei $100^\circ C$. bis zu konstantem Gewicht verliere es nicht mehr als 19% Wasser (der Formel entsprechend).

Sal
abs

und
Bei
sche
Um
neig

weiß
In A
feuch
Auf
von
Gefä
nitra
sich
schei

mit

wass

Morph

$C_{17}H$

nur

stalle

ist es

In A

Wass

10 g

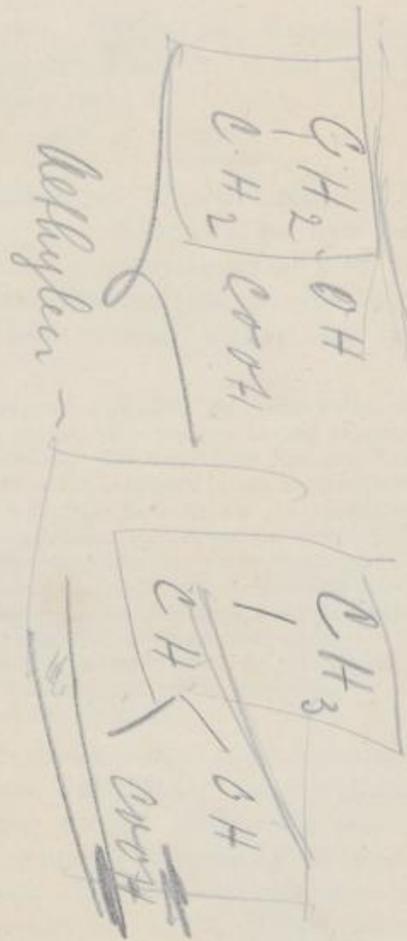
beim

tiefbl

Wird

mit A

zu



konz.
asser-

trium
aus.
säure
durch
Base

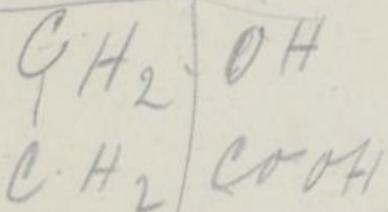
grau-
neutral.
) Bei
hme!).
schuf
senen
silber-
zelche
h ab-

liches

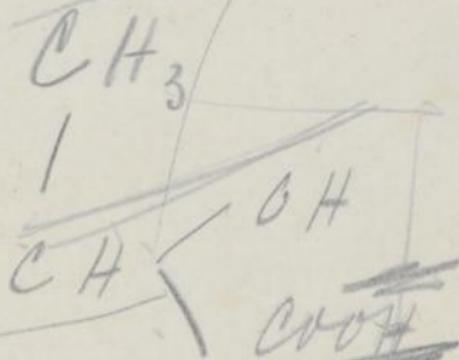
ther
aus
rmel
lich,
Kri-
ren
in).
e in
1 in
nmt
orid

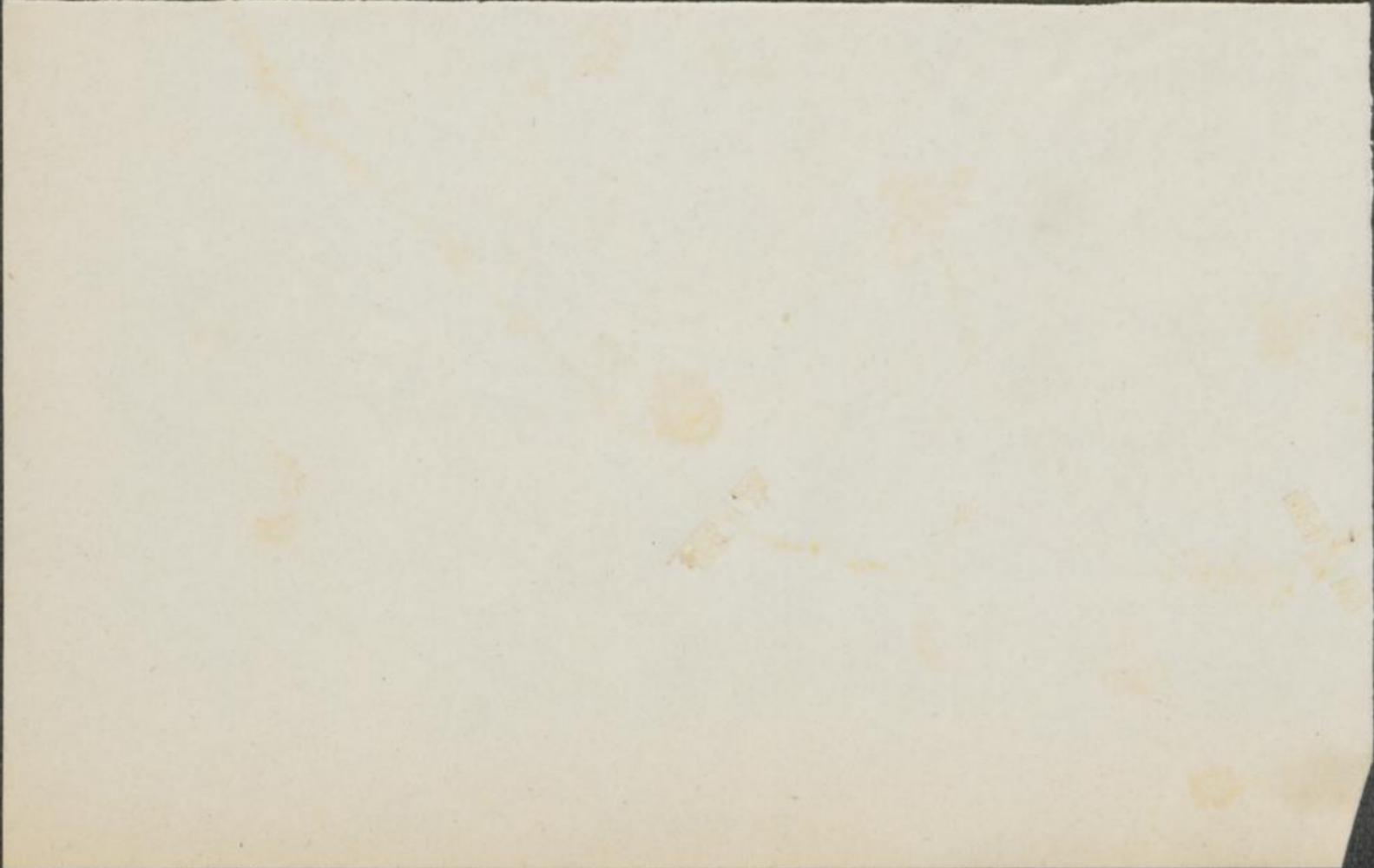
I₂O.
ung

Wird mit A Weingeist löslich. Erzeugt in einer Mischung von Ferricyankalium und Ferrichlorid



Aethylen

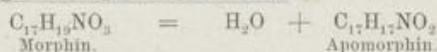




subkutanen Einspritzungen verordnet werden sollte, ist an dessen Stelle das salzsaure Morphin zu dispensieren und zu berechnen.

Morphinum sulfuricum, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 5 H_2O$, wird durch Neutralisation von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln und löst sich in 14,5 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Auch in Spiritus ist es löslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Durch Austrocknen bei $100^\circ C.$ bis zu konstantem Gewicht verliert es nicht mehr als 12% Wasser (der Formel entsprechen 11,8%).

Apomorphinum, $C_{17}H_{17}NO_2$. Erhitzt man Morphin mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf $150^\circ C.$, so tritt unter Wasserabspaltung Bildung von Apomorphin ein.



Man übersättigt den Röhreninhalt mit doppeltkohlensaurem Natrium und schüttelt hierauf mit Aether oder Chloroform die freie Base aus. Beim Versetzen der ätherischen oder Chloroformlösung mit konz. Salzsäure scheidet sich das salzsaure Apomorphin unlöslich aus und kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Die freie Base neigt sehr zur Zersetzung.

Apomorphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Ein weißes oder grauweißes, trockenes kristallinisches Pulver. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. (Die freie Base löst sich darin.) Bei feuchter Luft dem Licht ausgesetzt, färbt es sich bald grün (durch Sauerstoffaufnahme!). Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt es blutrote Färbung an. In einem Ueberschuß von Natronlauge löst es sich auf; diese Lösung aber nimmt im nicht verschlossenen Gefäß bald purpurrote, schließlich schwarze Farbe an (durch Oxydation). — Silbernitratlösung wird durch dieses Salz zu Metall reduziert. — Die freie Base, welche sich durch Zusatz von Natriumbikarbonat zu den Lösungen der Salze unlöslich abscheidet, färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch grün.

Die wäßrige Lösung sei farblos oder nur schwach grünlich; ein Präparat, welches mit 100 Tl. Wasser eine smaragdgrüne Lösung gibt, ist zu verwerfen.

Die Aufbewahrung geschehe geschützt vor Licht.

Codeinum, $C_{18}H_{21}NO_3$, Methilmorphin, kristallisiert aus Aether wasserfrei; aus heißem Wasser mit 1 Mol. H_2O . Kann synthetisch aus Morphin und Jodmethyl erhalten werden. Daher ist seine Formel $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$. — In Spiritus, Aether, Chloroform ist es leicht löslich, nur wenig aber in Petroleumbenzin. In der Wärme verwittern die Kristalle; das wasserfreie Kodein schmilzt bei $155^\circ C.$ In verdünnten Säuren ist es leicht löslich, in Aetzkalilauge nur wenig (Unterschied vom Morphin). In Ammoniakflüssigkeit löst es sich etwa im gleichen Verhältnis wie in Wasser auf. (Abweichend vom Morphin.) 0,01 g Kodein lösen sich in 10 g konz. Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Dieselbe nimmt beim gelinden Erwärmen auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid tiefblaue Färbung an.

Codeinum phosphoricum, Kodeinphosphat, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Wird durch Sättigung von Kodein mit Phosphorsäure und Fällung der konz. Lösung mit Alkohol erhalten. Enthält etwa 7% Kristallwasser. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Erzeugt in einer Mischung von Ferricyankalium und Ferrichlorid

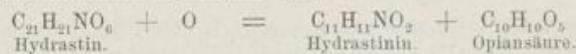
nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit blauen Niederschlag (Unterschied von Morphin).

Narcotinum, $C_{22}H_{23}NO_7$, kristallisiert in farblosen Prismen. In Wasser, Ammoniak oder Kalilauge ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe auf. Die Lösung wird beim Erwärmen erst blutrot, dann violett.

Hydrastisalkaloide.

Das Hydrastisrhizom (von *Hydrastis canadensis*) enthält unter anderen Bestandteilen drei Alkaloide: Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot 6H_2O$, Kanadin, $C_{20}H_{21}NO_4$, und Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$. Von dem letzteren, dem Hydrastin, leitet sich ein Spaltungsprodukt, das Hydrastinin, ab. Dieses ist in Form des salzsauren Salzes vom Arzneibuch aufgenommen worden.

Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2$. Zur Darstellung werden 10 g Hydrastin mit 50 ccm Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht und 25 ccm Wasser so lange bei 50–60° erwärmt, bis Ammoniak in der Flüssigkeit keine Fällung mehr erzeugt. Das Hydrastin wird hierdurch in Hydrastinin und Opiansäure gespalten.



Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Opiansäure in Kristallen aus. durch Uebersättigen des Filtrats mit Kalilauge wird das Hydrastinin gefällt.

Hydrastininum hydrochloricum, $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Wird durch Neutralisation von Hydrastinin mit Salzsäure dargestellt.

Schwachgelbliche, bitterschmeckende Kristalle, in Wasser mit bläulicher Fluoreszenz löslich. Schmelzp. gegen 210°.

Die 5%ige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt (s. oben), dagegen durch Kalilauge unter Abscheidung der freien Base gefällt. Kaliumdichromat oder Platinchlorid fällen das Chromat bezw. Platindoppelsalz als gelbe Niederschläge, die in heißem Wasser löslich sind, beim Erkalten wieder auskristallisieren.

Bromwasser erzeugt in der wäßrigen Lösung einen gelben Niederschlag, der in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löslich ist.

Alkaloide unbekannter Konstitution.

Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, **Eserin**, kommt in den Kalabarbohnen (von *Physostigma venenosum*) vor. Zur Darstellung wird das frisch bereitete alkoholische Extrakt der zerkleinerten Samen mit Natriumbikarbonat und Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, alsdann mit Natriumbikarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des Aethers hinterbleibt die freie Base als harzige, zähe Masse. Die Salze des Physostigmins zersetzen sich ungemein leicht unter Rotfärbung, namentlich durch den Einfluß des Lichtes, besonders leicht auch, wenn ätzende oder kohlen-saure Alkalien auf sie einwirken. Am beständigsten erweist sich noch die salizylsaure Verbindung. Im Gegensatz zum Atropin wirkt diese Base stark verengernd auf die Pupille.

Physostigminum salicylicum, $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_5O_3$, erhält man durch Neutralisierung des amorphen Physostigmins mit Salizylsäure in wässriger Lösung und Abdunsten des Wassers über Schwefelsäure. Es kommt als Pulver oder in Kristallen im Handel vor; letztere Sorte ist vorzuziehen. Es löst sich in 85 Tl. Wasser oder in 12 Tl. Weingeist und hält sich in trockenem Zustande recht gut. Wässrige Lösungen jedoch nehmen unter Zersetzung sehr bald schon im zerstreuten Licht eine rötliche Färbung (unter Bildung von Rubreserin) an.

Prüfung. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett (Salizylsäurereaktion), durch Jodlösung wird sie getrübt. — In konz. Schwefelsäure löst sich das Salz anfänglich farblos, die Lösung wird aber sehr bald gelb. Löst man ein kleines Kriställchen des Salzes in warmer Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen einen blauen oder blaugrauen Rückstand gibt, welcher in Weingeist mit blauer Farbe löslich ist. Diese weingeistige Lösung wird beim Uebersättigen mit Essigsäure rot und zeigt starke Fluoreszenz. Der obige Verdampfungsrückstand löst sich in wenig Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Weingeist in Rot übergeht, aber wieder grün wird, wenn der Weingeist verdunstet (Identitätsreaktion). Es ist vor Licht geschützt aufzubewahren!

Physostigminum sulfuricum ($C_{15}H_{21}N_3O_2$), H_2SO_4 . An feuchter Luft zerfließliches Salz, dem vorigen sonst durchaus ähnlich. Die wässrige Lösung wird durch Baryumchlorid weiß gefällt, gibt aber mit Eisenchlorid keine Violettfärbung.

Veratrinum. Kommt in der Nieswurz (von *Veratrum album*) und im Sabadill-samen (von *Veratrum Sabadilla*) vor. Zur Darstellung wird grob gepulverter Sabadill-samen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die filtrierten Kolaturen nach dem Einengen mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, nochmals mit Ammoniak gefällt und der erhaltene weiße Niederschlag getrocknet. — Es bildet ein lockeres weißes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, scharfen, aber nicht bitteren Geschmack besitzt und feuchtes rotes Lackmuspapier langsam bläut. Es löst sich in 4 Tl. Spiritus und in 2 Tl. Chloroform; etwas weniger löslich ist es in Aether. Diese Lösungen zeigen stark alkalische Reaktion. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gibt es Lösungen von stark bitterem und kratzendem Geschmack. In konzentrierter siedender Salzsäure löst es sich mit roter Farbe. Mit 100 Tl. konz. Schwefelsäure zusammengerieben, gibt es eine grünlichgelb fluoreszierende Lösung, die bald kirschrote Farbe annimmt. — Breitet man eine Lösung von Veratrin in konz. Schwefelsäure zu einer dünnen Schicht (auf einem Porzellanteller) aus und streut Zuckerpulver auf dieselbe, so entsteht ein Farbenspiel, das aus Gelb in Grün, schließlich in Blau übergeht; nach einer Stunde etwa ist die Färbung verschwunden.

Veratrin charakterisiert sich außer den angegebenen Reaktionen noch dadurch, daß es selbst in geringen Mengen die Schleimhäute stark reizt, z. B. heftiges Niesen erregt. Daher Vorsicht!

Das officinelle Präparat besteht aus mehreren Basen; daher ist hier absichtlich keine Formel angeführt.

Alkaloidbestimmung in Extrakten.

Das „Arzneibuch für das Deutsche Reich“ schreibt für eine Anzahl starkwirkender Extrakte Bestimmungen des Alkaloidgehaltes vor. Diese Bestimmungen lassen sich auf folgende Typen zurückführen.

1. Maßanalytische Bestimmungen. Man löst 2 g Extrakt in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol, gibt 50 g Aether und 20 g Chloroform hinzu, schüttelt um, fügt 10 cem Natriumkarbonatlösung (1 = 3) hinzu und schüttelt während einer Stunde häufig um. Durch das Natriumkarbonat werden die vorhandenen Alkaloide aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt und gehen in die alkoholisch-ätherisch-chloroformige Lösung über, während Natriumkarbonat nicht gelöst wird. Man filtriert die

alkoholisch-ätherisch-chloroformige Schicht durch ein trocknes Filter, wägt 50 g (= $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge) in ein Kölbchen und destilliert etwa 25 g ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit bringt man in einen Scheidetrichter und spült das Kölbchen dreimal mit je 5 ccm Aether nach, welchen man gleichfalls zu der Flüssigkeit im Scheidetrichter gibt. Man hat jetzt in dem Scheidetrichter eine Lösung der freien Alkaloide, welche $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge der vorhandenen Alkaloide (oder 1,33 g Extrakt) entspricht. Man gibt jetzt eine bestimmte Menge (aber einen Ueberschuß) einer titrierten Salzsäure von bekanntem Gehalt (z. B. $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ normaler Salzsäure) hinzu und schüttelt kräftig um. Man läßt absetzen, filtriert die saure, wäßrige Schicht durch ein mit Wasser genäßtes Filterchen, schüttelt die ätherisch-chloroformige Schicht dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, welches man gleichfalls durch das Filter laufen läßt, wäscht letzteres mit Wasser nach und bringt die Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf etwa 100 ccm. Die Alkaloide sind nun in der wäßrigen Lösung als salzsaure Salze vorhanden, außerdem ist ein Teil der Salzsäure im freien Zustande zugegen. Um die Menge der im Ueberschuß vorhandenen freien Salzsäure festzustellen, bringt man auf die saure Flüssigkeit säurefreien Aether in ca. 1 cm hoher Schicht, ferner 5 Tropfen Jodeosinlösung und schüttelt um. Da das freie Jodeosin in Aether löslicher ist als in Wasser, so geht es in den Aether über und färbt diesen gelb. Man läßt nun unter Umschütteln so lange eine entsprechende titrierte Kali- oder Natronlauge zufließen, bis die überschüssig vorhandene Salzsäure neutralisiert ist. Sobald eine Spur Alkali im Ueberschuß zugegen ist, entsteht das Alkalisalz des Jodeosins. Dieses ist rot gefärbt und in Wasser löslicher als in Aether. Die Aetherschicht wird also farblos, während die wäßrige Schicht rot gefärbt wird. — Man erfährt also, wieviel Salzsäure durch die vorhandenen Alkaloide gebunden worden ist und kann hiernach einen Schluß auf die Menge der vorhandenen Alkaloide ziehen.

In dieser Weise wird die Bestimmung ausgeführt bei: *Extractum Belladonnae*, *E. Chinae aquosum* und *spirituosum*, *E. Hyoscyami*, *E. Strychni*. Doch wird bei den beiden Chinaextrakten an Stelle des Jodeosins als Indikator Hämatoxylin angewendet.

2. Gewichtsanalytisch. a) *Extractum Hydrastis fluidum*. Man dampft 15 g des Extraktes bis auf etwa 5 g ein, löst den Rückstand in etwa 10 ccm Wasser, fügt 10 g Petroleumbenzin, 50 g Aether und 5 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt während einer Stunde häufig um. Die Alkaloide (Berberin und Hydrastin) gehen in die Aether-Petrolbenzinlösung. Von dieser klaren Lösung filtriert man 50 g (= $\frac{5}{6}$ der Gesamtmenge) ab. Diese schüttelt man mit 10 ccm einer 5%igen Salzsäure. Man trennt die saure Flüssigkeit mittels eines Scheidetrichters, wäscht die Aetherschicht zweimal mit je 5 ccm Wasser, welche man der Hauptmenge der sauren Flüssigkeit zufügt. Man übersättigt letztere mit Ammoniakflüssigkeit, fügt 50 g Aether hinzu, schüttelt während 1 Stunde häufig um und filtriert 40 g der klaren Aetherschicht in ein gewogenes trockenes Kölbchen. Man destilliert den Aether ab und trocknet die hinterbleibenden Alkaloide bei 100° C. Ihre Menge soll mindestens 0,2 g betragen. Die zweimalige Ausschüttlung erfolgt, um die Alkaloide möglichst rein zu erhalten. — Die 40 g Aetherschicht entsprechen $\frac{4}{5}$ des gesamten zweiten Auszuges. Die gefundene Alkaloidmenge ist also zunächst um den $\frac{1}{4}$ Teil zu erhöhen. Hat man also 0,2 g gewogen, so würde der gesamte zweite Auszug tatsächlich 0,25 g enthalten haben. Da aber von dem ersten Auszuge nur $\frac{5}{6}$ verarbeitet wurden, so ist diese Menge um den $\frac{1}{6}$ Teil zu erhöhen. Der gesamte erste Auszug würde also 0,3 g Alkaloide enthalten haben. Da diese Menge mindestens in 15 g des Extraktes enthalten sein soll, so berechnet sich für dieses ein Minimalgehalt $15 : 0,3 = 100 : x$ von 2% Alkaloiden.

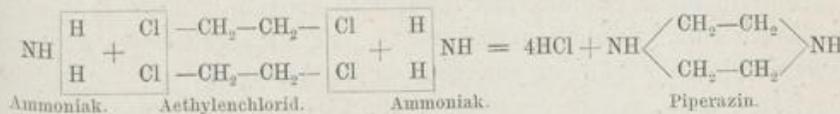
b) *Extractum Opii*. Man löst 3 g Opiumextrakt in 40 g Wasser und fügt 2 g Natriumsalicylatlösung (1 = 2) hinzu. Es fällt jetzt Narkotinsalicylat mit Unreinigkeiten aus, dieser Zusatz erfolgt lediglich im Interesse der Reinigung der Lösung. Man filtriert durch ein trockenes Filter und bringt 30 g des Filtrates (= $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge) in ein gewogenes Kölbchen. Dieses Filtrat versetzt man (um das vorhandene Narkotin in Lösung zu halten) mit 10 g Aether, sowie mit 5 g einer 1,7%igen Ammoniakflüssigkeit und schüttelt um. Nach 24stündigem Stehen ist das Morphin

auskristallisiert, während das Narkotin im Aether gelöst bleibt. Man bringt die Aetherschicht auf ein glattes Filter, schwenkt die Flüssigkeit im Kölbchen nochmals mit 10 g Aether (um das Narkotin völlig zu entfernen), bringt auch diese Aetherschicht und nach deren Ablaufen auch die wäßrige Schicht auf das Filter. Kölbchen und Filtrierinhalt spült man dreimal mit je 5 ccm äthergesättigtem Wasser nach. Man hat nun Morphinkristalle im Kölbchen und auf dem Filter und kann nach dem Trocknen deren Gewicht feststellen. Oder man löst die Kristalle in überschüssiger titrierter Salzsäure und bestimmt wie oben angegeben die Menge Salzsäure, welche durch die Kristalle gebunden worden ist.

Künstliche Basen.

Der Umstand, daß die Alkaloide meist nur in geringen Mengen aus den betreffenden Pflanzen gewonnen werden können, daß ferner die Kultur vieler Alkaloide liefernden Pflanzen an gewisse örtliche und andere Bedingungen geknüpft ist, daß endlich Naturkräfte, deren Wirkungen nicht abzuwenden sind, bisweilen den Ertrag erheblich reduzieren, hat dazu geführt, daß die Chemiker, namentlich in den letzten Jahren, sich mit der Frage beschäftigten, ob die Alkaloide nicht synthetisch, d. h. künstlich herzustellen seien. Der Erfolg, welchen man seinerzeit mit der Herstellung künstlicher Farbstoffe gehabt hatte, ließ diese Hoffnung als eine keineswegs unberechtigte erscheinen. Wenn sich dieselbe nun bisher noch nicht in dem gewünschten Maße erfüllt hat, so ist doch schon heut mit Bestimmtheit vorauszusehen, daß die künstliche Herstellung aller natürlich vorkommenden Basen gelingen muß und nur noch eine Frage der Zeit ist, deren Lösung vielleicht schneller erfolgen wird, als es vorläufig den Anschein hat. Denn die bisherigen Versuche sind keineswegs fruchtlos geblieben; hat man vorläufig auch noch nicht gelernt, Chinin, Morphin künstlich herzustellen, so ist doch bereits die künstliche Darstellung des Coniins, des Kokains, des Atropins gelungen, auch ist man zu bisher unbekanntem Verbindungen gelangt, welche gewissen Alkaloiden (z. B. Chinin) ungemein nahe stehen und wie diese außerordentlich wertvolle Eigenschaften besitzen. Im Nachstehenden sollen nur die zur Zeit medizinisch wichtigeren Basen dieser Art behandelt werden.

Piperazin ($C_4H_{10}NH_2$), Piperazidin, fälschlich auch „Spermin“ genannt. Wird im Prinzip durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenchlorid erhalten.



Farblose, stark hygroskopische Kristalle, bei 104—107° C. schmelzend. In Wasser leicht löslich zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Pikrinsäure gibt einen gelben, Kaliumwismutjodid einen scharlachroten Niederschlag.

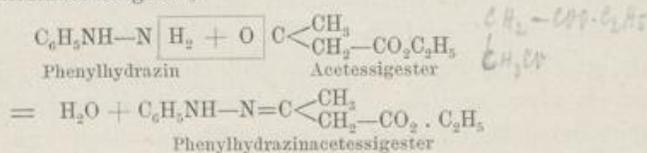
Gibt mit Harnsäure ein relativ leicht lösliches Salz (Piperazinurat), wird daher innerlich gegen Gicht verordnet (s. S. 417).

Hexamethylentetramin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, *Urotropin*, Formin. Entsteht durch Kondensation von Formaldehyd mit Ammoniak, indem man Formaldehydlösung mit einem Ueberschuß von wäßrigem Ammoniak versetzt und diese Lösung bei mäßiger Wärme eindunstet $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, vergl. S. 333.

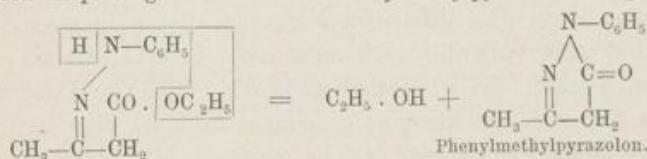
Farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle von alkalischer Reaktion, in Wasser oder Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Formaldehyd und Ammoniak. Es ist eine einsäurige Base, bildet mit Säuren Salze, verbindet sich aber außerdem mit zahlreichen anderen Substanzen, z. B. mit Jodoform zu Jodoformin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{CHJ}_3$.

Pyrazolonum phenyldimethylicum, Antipyrin, Oxydimethylchinizin, Phenyldimethylpyrazolon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 1882 von Knorr dargestellt.

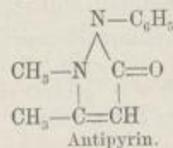
Darstellung. Phenylhydrazin wird mit Acetessigester erhitzt. Es bildet sich zunächst Phenylhydrazinacetessigester,



welcher durch Abspaltung von Alkohol in Phenylmethylpyrazolon übergeht.



Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylmethylpyrazolon wird Phenyldimethylpyrazolon, d. i. Antipyrin, gebildet.

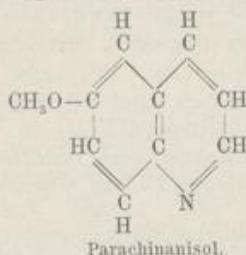


Antipyrin bildet farblose, fast geruchlose Kristalle, welche in Wasser leicht löslich sind. Schmelzpunkt 113°C . Die wäßrige Lösung gibt mit Gerbsäure reichliche Fällung von gerbsaurem Antipyrin, mit rauchender Salpetersäure bzw. salpetriger Säure grüne Färbung oder grüne Kristalle von Isonitrosoantipyrin, beim Erhitzen geht diese Färbung infolge weitergehender Zersetzung in Rot über. — Durch Eisenchlorid entsteht in der wäßrigen Lösung tiefrote Färbung, welche durch Schwefelsäure in Hellgelb übergeht.

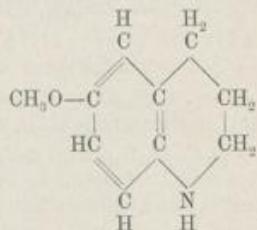
Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum. Antipyrynsalicylat, Salipyryrin, $C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_7H_6O_2$. Zur Darstellung schmilzt man 42,3 Tl. Salizylsäure mit 57,7 Tl. Antipyryrin und kristallisiert die nach dem Erkalten starre Masse aus Alkohol um.

Thallinum, $C_9H_{10}N(OCH_3)$, Tetrahydroparachinanisol.

Zur Darstellung wird ein Gemenge von Paranitroanisol $C_6H_4(NO_2)O \cdot CH_3$ und Paraamidoanisol $C_6H_4(NH_2) \cdot OCH_3$ mit Glyzerin und Schwefelsäure erhitzt. Es bildet sich Parachinanisol, welches durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff in Tetrahydroparachinanisol verwandelt wird.



Parachinanisol.



Tetrahydroparachinanisol.

Die freie Thallinbase bildet farblose, bei $42^\circ C$. schmelzende Kristalle. Charakteristisch für das Thallin ist die Grünfärbung, welche seine Lösungen durch Einwirkung von Eisenchlorid erfahren. Der Name „Thallin“ ist von $\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ = grüner Zweig abgeleitet.

Thallinum sulfuricum, Thallinsulfat $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot H_2SO_4$. Wird durch Sättigen von Thallin mit Schwefelsäure dargestellt. Gelblichweißes, kristallinisches Pulver, in 7 Tl. kaltem Wasser löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. In ihr erzeugt Kalilauge eine milchige Trübung (von freier Thallinbase), welche durch Schütteln mit Aether verschwindet. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung Grünfärbung. In konz. Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung. Diese Lösung wird durch etwas Salpetersäure sofort tiefrot, nach einiger Zeit gelbroth gefärbt. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Bitterstoffe, Körper unbekannter Konstitution.

Unter diesen Namen werden einige dem Tier- und Pflanzenreiche entstammende Substanzen zusammengefaßt, welche besonders ihrer medizinischen Verwendung wegen wichtig sind, von denen in chemischer Hinsicht aber wenig mehr als ihre empirischen Formeln bekannt sind.

Aloin, Aloebitter, ist in den *Aloe*-Arten enthalten und kann aus denselben durch Ausziehen mit Wasser oder mit Alkohol gewonnen werden. Die verschiedenen Aloesorten liefern Aloine von verschiedener Zusammensetzung, z. B. Barbaloin $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$, Sokaloin $C_{34}H_{38}O_{15} + 5H_2O$, Nataloin $C_{30}H_{40}O_{13}$. Gelbe Kristalle von sehr bitterem Geschmack, in den Aloe-Extrakten enthalten.

Kantheridin, $C_{10}H_{12}O_4$, wird durch Extraktion von Spanischen Fliegen mit Aether oder Chloroform erhalten; es kristallisiert in feinen weißen Blättchen und ist in heißem Alkohol und in Aether ziemlich löslich. Auf die Haut gebracht zeigt es stark blasenziehende Eigenschaften. Mit ätzenden Alkalien gibt es lösliche Salze; aus den Lösungen wird stärkere Säuren wieder Kantheridin gefällt. Das Kaliumsalz $C_{10}H_{14}K_2O_6 + 2H_2O$ wurde subkutan gegen Tuberkulose empfohlen.

Digitalin. Nach *Kiliani* = $(C_5H_8O_2)_x$. Ist in den Digitalisarten enthalten und als der wichtigste Bestandteil derselben anzusehen. — Die Zusammensetzung der ver-

schiedenen Digitalispräparate ist je nach der Darstellungsweise sehr verschieden, der Arzt hat deshalb stets anzugeben, welches Präparat er eigentlich meint.

Digitalinum verum-Kiliani. Das Präparat obiger Formel; es ist ein Glykosid und wird durch Salzsäure gespalten in Digitaligenin, Digitalose und Glykose. Es ist sehr stark giftig.

Digitalinum purum Germanicum. Ist ein Gemenge von wirksamen und wirkungslosen Digitalisbestandteilen von wechselnder Zusammensetzung. Es ist im Verhältnis zu den anderen Präparaten das weniger giftige.

Digitalinum amorphum Gallicum. Ist ebenfalls ein Gemenge von verschiedenen Digitalisbestandteilen, aber giftiger als das vorgenannte deutsche Präparat.

Digitalinum crystallisatum Gallicum (Nativelle). Ist identisch mit Digitoxin. Sehr stark giftig.

Digitoxin, $C_{34}H_{54}O_{11}$. Es ist ein Glykosid, welches durch Salzsäure gespalten wird in 1 Mol. Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$ und 2 Mol. Digitoxose $C_6H_{12}O_4$.

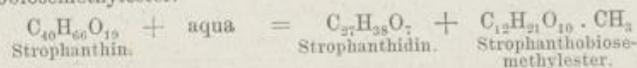
Pikrotoxin, $C_{30}H_{54}O_{13}$, wird durch Auskochen der Kokkelskörner (von *Menispermum Cocculus*) mit Alkohol erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln, schmeckt intensiv bitter und besitzt stark giftige Eigenschaften.

Das Pikrotoxin gilt nicht mehr als ein einheitlicher Körper, sondern als eine Verbindung etwa gleicher Teile Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$. In diese beiden Verbindungen kann es schon durch Auskochen mit Benzol zerlegt werden.

Quassiin, $C_{32}H_{42}O_{10}$. Im Quassiaholz enthalten. Feine, perlmutterglänzende, bei $210^\circ C$. schmelzende Nadeln, schwerlöslich in Wasser, sehr intensiv bitter schmeckend. Es ist fraglich, ob dieses Quassiin eine einheitliche Substanz ist.

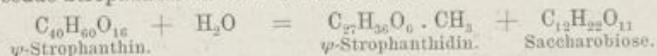
Strophanthin. In den verschiedenen Strophanthusarten sind anscheinend verschiedene wirksame Stoffe enthalten.

1. **Strophanthin (wahres).** Vorzugsweise in den *Kombé*-Samen. $C_{40}H_{60}O_{19}$. Schmelzp. 167° . Wird durch verdünnte Salzsäure gespalten in Strophanthinidin und Strophanthobiosemethylester.



Das wahre Strophanthin färbt sich mit konz. Schwefelsäure grün.

2. **Pseudo-Strophanthin, $C_{40}H_{60}O_{19}$.** Ist namentlich in den Samen von *Strophanthus hispidus* enthalten. Schmelzp. 179° . Zerfällt durch stark verdünnte Salzsäure in Pseudo-Strophanthinidin und Saccharobiose.



Das Pseudo-Strophanthin färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

Eiweißstoffe.

Unter Eiweißstoffen, Proteinsubstanzen oder Albuminaten verstehen wir eine Anzahl stickstoffhaltiger Körper, welche in allen Teilen des tierischen und pflanzlichen Organismus enthalten sind. Sie werden ausschließlich von Pflanzen gebildet und erfahren im tierischen Organismus nur gewisse Umwandlungen. Durch den Namen „Proteinsubstanzen“ wollte man ausdrücken, daß ein und derselbe Stoff in so mannigfaltigen Gestalten wie einst *Proteus* auftreten könne. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist noch keineswegs aufgeklärt, ja es hat sogar von den bisher aufgestellten empirischen Formeln noch keine allgemeine Annahme ge-

funden. Dagegen liegen über ihre prozentische Zusammensetzung einigermaßen übereinstimmende Angaben vor. Die nachstehende Zusammenstellung gibt ein ungefähres Bild ihrer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	53,5%	Sauerstoff	22,4%
Wasserstoff	7,0 „	Schwefel	1,6 „
Stickstoff	15,5 „		

Demnach also enthalten alle Eiweißsubstanzen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geben sie alle als Spaltungsprodukte Ammoniak, Asparaginsäure und zahlreiche andere Verbindungen.

Die Eiweißstoffe scheinen sämtlich in zwei Modifikationen, einer löslichen und einer nicht löslichen, vorzukommen. In löslicher Form sind sie in den Pflanzen- und Tiersäften enthalten und können aus diesen durch Verdunsten unterhalb 50° C. gewonnen werden. Die löslichen Modifikationen gehen bisweilen freiwillig in die unlöslichen über, oder können durch Erhitzen, durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten in diese übergeführt werden. Dieser Vorgang wird Koagulieren genannt. Ihre wäßrige Lösung wird durch Alkohol, starke Mineralsäuren — mit Ausnahme von Ortho- und Pyrophosphorsäure —, durch Gerbsäure und viele Metallsalze gefällt (daher ist Eiweiß bei Vergiftungen mit Metallsalzen in der Regel ein vortreffliches Gegenmittel). In Alkalien, ebenso in konz. Essigsäure lösen sich die Eiweißstoffe auf; durch konz. Salpetersäure werden sie unter Bildung von Xanthoproteinsäure gelb gefärbt. Durch Pepsin, Pankreatin, Papain und ähnliche Fermente werden alle Eiweißstoffe in lösliche Peptone umgewandelt.

In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, faulen sie sehr leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und anderen gasförmigen Produkten.

Nach der älteren Anschauung wurden sie eingeteilt in Albumine, Kaseine und Fibrine; der Uebersichtlichkeit wegen soll diese Klassifikation beibehalten werden.

Albumine. Eigentliche Eiweißarten. Dieselben gerinnen beim Erhitzen auf 60—70° C.

Eieralbumin ist neben Wasser, Fett, Traubenzucker und Salzen zu etwa 12% im Eiweiß der Vogeleier enthalten. Durch Eintrocknen bei nicht über 50° C. erhält man es in durchscheinenden gelblichen Massen, welche in Wasser aufquellen und schließlich in Lösung gehen. Die Lösungen gerinnen beim Erhitzen auf 60—70° C. Alkalien verhindern das Gerinnen, Säuren befördern es. Abgesehen von der Verwertung als Nahrungsmittel findet das Eiweiß auch technisch vielfach Verwendung. So z. B. in der Druckerei zum Fixieren der Farben, ferner als Klebmittel zum Vergolden des Holzes, endlich zum Klären trüber Flüssigkeiten.

Blutalbumin oder Serumalbumin ist in fast allen tierischen Flüssigkeiten enthalten und wird am vorteilhaftesten aus dem Blutserum gewonnen. Es ist dem vorigen sehr ähnlich und unterscheidet sich auch chemisch nur wenig von ihm. Technisch macht es Eieralbumin seiner größeren Billigkeit wegen erfolgreiche Konkurrenz.

Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften enthalten und koaguliert beim Aufkochen derselben. Es ist in der Regel die Ursache der schnellen Veränderungen von Pflanzensäften. In reinem Zustande wurde es noch nicht erhalten. — Hierhin gehören die schon früher erwähnten Körper: Emulsin und Myrosin.

Kaseine oder Käsestoffe; sie gerinnen nicht beim bloßen Erhitzen, wohl aber bei Einwirkung von Säuren oder von Lab.

Kasein oder tierischer Käsestoff ist in der Milch aller Säugetiere enthalten. Die Lösungen desselben gerinnen nicht beim Erhitzen, doch bildet sich an der Oberfläche derselben eine unlösliche Haut (Milchhaut); durch Alkohol, Säuren (auch Kohlensäure) und Lab wird das Kasein aus der Milch gefällt. In trockenem Zustande ist es eine spröde, gelbliche Masse, welche in Wasser unlöslich, in Lösungen phosphorsaurer, borsaurer, kohlensaurer und ätzender Alkalien aber löslich ist.

Milch ist eine Auflösung von Kasein, Eiweiß, Milchzucker und unorganischen Salzen in Wasser, in welcher kleine Fetttropfchen suspendiert sind. Kuhmilch besteht durchschnittlich aus etwa 4% Kasein, 3,4% Butterfett, 4% Milchzucker, 0,6% Salzen und 88% Wasser. Durch Einwirkung von Säuren oder Lab wird das Kasein unlöslich abgeschieden und reißt die Hauptmenge des Fettes mit sich. Die vom Käse (Kasein + Fett) abkolierte Flüssigkeit — die Molken — ist im wesentlichen eine wäßrige Lösung der anorganischen Salze und des Milchzuckers. Derselbe Prozeß geht auch bei der freiwilligen Säuerung der Milch vor sich; in diesem Falle bewirkt die gebildete Milchsäure das Gerinnen des Kaseins.

Legumin oder Pflanzenkäsestoff ist namentlich in den Samen der Leguminosen enthalten und wird aus den wäßrigen Auszügen derselben durch Essigsäure gefällt. Es ist dem Kasein sehr ähnlich und wird wie dieses durch Lab aus seinen Lösungen ausgeschieden.

Fibrine oder Faserstoffarten sind in löslichem Zustande noch nicht erhalten worden.

Blutfibrin. Im Blut sind in gelöstem Zustande zwei Eiweißkörper enthalten, die man als fibrinoplastische und fibrinogene Substanz unterscheidet. Beide vereinigen sich beim Austritt des Blutes aus dem Organismus zu Fibrin. Man gewinnt Fibrin, indem man frisch gesammeltes Blut mit Ruten peitscht und das sich fadenartig abscheidende Fibrin mit Wasser bis zum Verschwinden der roten Farbe wäscht. Es ist eine grauweiße, in feuchtem Zustande zähe, in trockenem Zustande harte, spröde Masse. In Wasser ist es unlöslich. In Kochsalzlösung und in Salpeterlösung quillt es stark auf.

Pflanzenfibrin oder Kleber ist in den Getreidearten enthalten. Zur Gewinnung rührt man Mehl (am besten Weizenmehl) zu einem steifen Teige an, bindet diesen in ein leinenes Tuch ein und wäscht ihn durch anhaltendes Kneten in Wasser aus. Dadurch werden Stärke und lösliche Eiweißstoffe entfernt, während der Kleber als gelblichgraue, zähe, klebende Masse zurückbleibt. Wahrscheinlich ist auch der Kleber nicht fertig gebildet in den Getreidearten vorhanden, sondern bildet sich erst ähnlich dem Blutfibrin bei der Behandlung derselben mit Wasser.

Hornstoff, Keratin, steht den Eiweißsubstanzen sehr nahe und ist die Grundlage des Horngewebes (Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, Fischbein, Schildpatt etc.) der höheren Tiere. Seine Zusammensetzung ist annähernd die gleiche wie diejenige der Eiweißstoffe. Insbesondere enthält der Hornstoff auch Stickstoff und Schwefel.

Keratinum. Zur Darstellung werden geschabte Federspulen zunächst entfettet, dann mit Pepsin und Salzsäure behandelt, um alles darin Lösliche (Verdaubare) zu entfernen und hierauf in Eisessig oder Ammoniakflüssigkeit gelöst. Anwendung zu keratinirten Pillen. Der Keratinüberzug wird nicht durch den sauren Magensaft, sondern erst durch den alkalischen Darmsaft gelöst.

Leimsubstanzen.

Verschiedene Teile des tierischen Körpers, z. B. die Sehnen des Fleisches, die Bänder der Knochen, die Knochenknorpel, die mittleren Partien der Haut (Felle) geben beim anhaltenden Kochen mit Wasser an dieses einen in Wasser löslichen und beim Erkalten zu einer gallertigen Masse erstarrenden Körper, den Leim, ab. Von den ähnlich zusammengesetzten Eiweißstoffen unterscheidet sich derselbe durch seine Löslichkeit in heißem Wasser und dadurch, daß er von Säuren nicht gefällt wird. Ueber seine chemische Zusammensetzung ist nur so viel bekannt, daß er aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und geringen Mengen Schwefel besteht. Man unterscheidet im allgemeinen zwei Hauptarten, nämlich Knochenleim und Knorpelleim.

Knochenleim oder Glutin. Knochen werden durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff entfettet und hierauf mit Salzsäure behandelt. Hierbei wird die Knochenerde (kohlen-saurer und phosphorsaurer Kalk) gelöst; dem Rückstand wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser der Leim entzogen. Die nach dem Erkalten der Leimlösung resultierende Gallerte wird in flache Stücke geschnitten, welche auf aus Bindfaden gefertigten Netzen getrocknet werden.

Besonders sorgfältig dargestellter Knochenleim kommt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, durchsichtigen Tafeln unter dem Namen Gelatine in den Handel. Die besten Gelatinesorten, im Handel als Grénétine bezeichnet, werden aus Kalbsfüßen und den Häuten junger Tiere bereitet. Die technischen Leimsorten bekommen der Haltbarkeit wegen in der Regel Zusätze von Zinksulfat und Alaun.

Die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatinieren, verliert der Leim durch einen Zusatz von Salpetersäure oder Essigsäure. So behandelte Leimlösungen kommen als flüssiger Leim im Handel vor. Der Knochenleim geht mit Gerbsäure und mit Quecksilberchlorid unlösliche Verbindungen ein, durch Alaun und Bleizucker wird er nicht gefällt.

Knorpelleim oder Chondrin wird aus den verschiedenen Knorpelteilen durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Technisch steht er dem Knochenleim gleich. Er unterscheidet sich von diesem aber dadurch, daß seine wäßrige Lösung durch Alaun und Bleizucker, nicht aber durch Quecksilberchlorid gefällt wird.

Nicht organisierte Fermente.

Bei der Gärung hatten wir als Fermente eine Anzahl meist organisierter Körper (Pilzformen) kennen gelernt, welche namentlich auf die Zuckerarten, bezw. Kohlenhydrate gärungserregend einwirken. Außer den dort besprochenen organisierten Fermenten erübrigt es noch, einige nicht organisierte Körper mit fermentativen Eigenschaften (Enzyme) kennen zu lernen, und zwar verstehen wir unter fermentativer Wirkung nicht nur die Verwandlung von Stärke in Zucker, sondern auch die der Eiweißkörper in Peptone.

Diastase, Amylase. Das in keimender Gerste enthaltene Enzym, welches Stärke in Dextrin und Maltose überführt. Das Optimum der Wirkung liegt bei 70° C. Zur Darstellung bereitet man zunächst einen Malzauszug mit Wasser von 30° C. und vermischt denselben nach dem Filtrieren mit dem doppelten Volumen Alkohol. Der sich ausscheidende Niederschlag ist Rohdiastase. Diese kann durch wiederholtes

Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und schließlich bei 40° C. getrocknet werden. Therapeutische Anwendung als „Malzextrakt mit Diastase“. Der Diastase nahe verwandt ist

Ptyalin (Speicheldiastase). Das im Speichel enthaltene Enzym, welches Stärke in Dextrin und Maltose überführt. Gilt als nicht ganz identisch mit Diastase, da das Wirkungsoptimum bei 40° C. liegt. Es ist für die Verdauung von Bedeutung!

Maltase (Glukase). In der Bierhefe enthaltenes Enzym, welches Maltose in Dextrose spaltet. Die Maltose ist nicht direkt vergärbbar; die Gärung tritt erst ein, nachdem die Maltose durch das „Maltase“ genannte Enzym der Hefe in Dextrose übergeführt ist.

Zymase (nach Buchner). Das in der Hefe enthaltene Enzym, welches Dextrose in Alkohol und Kohlensäure spaltet, also der Träger der alkoholischen Gärung. Zur Darstellung wird Bierhefe unter Zusatz von Quarzpulver mittels besonderer Maschinen sehr fein gemahlen. Der erhaltene Brei wird mittels hydraulischer Pressen ausgepresst. Der so erhaltene Preßsaft enthält die Zymase. Um Hefezellen zu entfernen, wird dieser Preßsaft durch Chamberlandfilter filtriert und hierdurch keimfrei gemacht. Vergl. S. 407. Wird dieser Saft zu Traubenzuckerlösung zugesetzt, so tritt alsbald alkoholische Gärung ein.

Lipase. Das im Pankreassaft enthaltene Enzym, welches die Fähigkeit hat, Fette und Öle in Fettsäuren und Glycerin zu spalten (siehe S. 382). Um eine Lösung einer solchen Lipase zu erhalten, zieht man gekeimte Rizinusamen mit 5%iger Kochsalzlösung aus. Eine ähnliche Lipase findet sich auch im Pinselschimmel (*Penicillium glaucum*).

Pepsin ist ein im Magensaft der Warmblüter enthaltenes und von den Labdrüsen abgesondertes Ferment. Die Darstellung geschieht fabrikmässig nach verschiedenen Verfahren; als beste Sorte gilt die vom Schwein und Kalb gewonnene. Der Magensaft wird mechanisch durch Abkratzen der Magenwandung gesammelt und dann verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen. Die medizinische Verwendung des Pepsins beruht darauf, daß es Eiweißstoffe in lösliche Peptone umzuwandeln (zu verdauen) vermag. Doch geschieht dies nur bei Anwesenheit von freier Säure, am besten Salzsäure, in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit wirkt es nicht verdauend. In den Handel gelangt das Pepsin meist mit Dextrin, Milchzucker u. a. Stoffen vermischt. Als 100%iges bezeichnet man ein Pepsin, welches unter Beihilfe von Salzsäure im Stande ist, das 100fache seines Gewichtes an gekochtem Eiweiß aufzulösen.

Prüfung. Ein feines, fast weißes und fast geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser nicht klar löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung klarer. — Von einem Ei, welches 10 Minuten in kochendem Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerkleinerten Eiweißes werden mit 100 ccm Wasser von 50° C. und 10 Tropfen Salzsäure gemischt und hierauf 0,1 g Pepsin zugefügt. Wird das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln 1 Stunde bei 45° C. stehen gelassen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen gelöst sein. Da hier 1 g Pepsin = 100 g Eiweiß lösen soll, so ist ein sog. 100%iges Pepsin verlangt.

Pankreatin wird aus dem Inhalt der Bauchspeicheldrüse (Pankreasdrüse) gewonnen und kommt in fester und flüssiger Form im Handel vor. Es hat die Fähigkeit, in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit Eiweißkörper zu lösen (peptonisieren), ferner soll es Stärke in Zucker umwandeln und Fette emulgieren. Daß im Pankreatin enthaltene eiweißverdauende Ferment führt in reinerem Zustande den Namen Trypsin.

Papain ist im Saft von *Carica Papaya* (Cucurbitaceen) enthalten. Zur Darstellung wird der frische, kollierte Saft im Vakuum eingengt und mit Alkohol gemischt. Der entstehende Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und bei niedriger Temperatur getrocknet. Es ist ein amorphes

weißes
Flüssig
Pinsel
des Pap

E
dalin
hitzen

M
Kalium

weißes Pulver, welches die Fähigkeit hat, Eiweiß in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit zu lösen (verdauen, peptonisieren). Die Anwendung dieser Substanz zu Pinselungen bei Diphtherie bezweckt die Lösung der Beläge. Die wäßrige Lösung des Papains ist leicht zersetzlich.

Emulsin, in den Samen der Mandeln enthalten, hat die Fähigkeit, das Amygdalin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zu spalten. Durch Erhitzen über 70° C. verliert es seine Wirkung.

Myrosin, im Samen des schwarzen Senfes enthalten, spaltet das myronsaure Kalium in Zucker, Allylsenföl und saures Kaliumsulfat.