

## I. Kohlenwasserstoffe.

### A. Grenzkohlenwasserstoffe.

Wie oben auseinandergesetzt worden ist, bezeichnet man die nach der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n+2}$  zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe als Grenzkohlenwasserstoffe. Da sie durch chemische Angriffsmittel, wie starke Basen, starke Säuren etc., auch bei höherer Temperatur nicht angegriffen werden, hat man sie auch Paraffine (von *parum affinis*, zu wenig verwandt) genannt. Man bezeichnet die einzelnen Glieder im allgemeinen, indem man lediglich die Anzahl der im Molekül vorhandenen Kohlenstoffatome unter Anhängung der Silbe *an*, z. B.  $C_6 H_{14}$  Hexan,  $C_7 H_{16}$  Heptan,  $C_8 H_{18}$  Octan,  $C_9 H_{20}$  Nonan,  $C_{10} H_{22}$  Decan,  $C_{16} H_{34}$  Sedecan etc. etc. Nur die vier ersten Glieder haben besondere Namen erhalten. Da die übrigen Verbindungen (Chloride, Bromide etc.) von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet werden, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Radikale ausgetauscht sind, so hat man auch die von den Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Radikale mit einfachen von deren Bezeichnungen sich ableitenden Namen belegt. So hat man für die einwertigen Radikale, deren Zusammensetzung gleich ist derjenigen der Grenzkohlenwasserstoffe minus H, die Endsilbe *an* in *yl* umgewandelt und nennt  $C_6 H_{13}$  Hexyl,  $C_7 H_{15}$  Heptyl,  $C_8 H_{17}$  Octyl,  $C_9 H_{19}$  Nonyl u. s. w.  $CH_4$  heisst Methan, folglich  $CH_3$  Methyl,  $C_2 H_6$  heisst Aethan, folglich  $C_2 H_5$  Aethyl,  $C_3 H_7$  heisst Propan, folglich  $C_3 H_7$  Propyl,  $C_4 H_{10}$  heisst Butan, folglich  $C_4 H_9$  Butyl, ( $C_5 H_{12}$  heisst Quintan, aber  $C_5 H_{11}$  hat man aus später zu erörternden Gründen Amyl genannt).

Die zweiwertigen Radikale, d. h. die Grenzkohlenwasserstoffe minus  $2H$ , hat man so bezeichnet, dass man entweder die Silbe *an* in *en* oder in *ylen* umwandelte. Es heissen also:

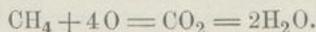
- $CH_2$  Methen oder Methylen;  
 $C_2H_4$  Aethen oder Aethylen;  
 $C_3H_6$  Propen oder Propylen etc.  
 $C_6H_{12}$  Hexen oder Hexylen;  
 $C_7H_{14}$  Hepten oder Heptylen;  
 $C_8H_{16}$  Octen oder Octylen etc.

Die dreiwertigen Radikale, welchen die allgemeine Formel  $C_nH_{2n-1}$  zukommt, bezeichnet man entweder durch die Endsilbe *in* oder *enyl*; z. B.  $CH\equiv$  Methin oder Methenyl,  $C_2H_3\equiv$  Aethin oder Aethenyl;  $C_3H_5\equiv$  Propin oder Propenyl u. s. w.

**Methan**, Grubengas, Sumpfgas,  $CH_4$  kommt in Sümpfen und Steinkohlenbergwerken (schlagende Wetter) vor und ist dort durch freiwillige langsame Zersetzung organischer Stoffe bei Luftabschluss entstanden. Es entströmt an einigen Orten dem Boden (bei Baku), ist in den Petroleumgasen enthalten, entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe und bildet einen wesentlichen Bestandteil des Leuchtgases.

Es wird durch Erhitzen von Natriumacetat  $C_2H_3NaO_2$  (siehe später) mit überschüssigem Natriumhydroxyd dargestellt und entsteht auch aus einigen Metallkarbiden, z. B. aus Aluminiumkarbid  $Al_4C_3$ , welches durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit Kohle im elektrischen Ofen sich bildet, durch Zersetzung mit Wasser:  $Al_4C_3 + 12HHO = 2Al_2(OH)_6 + 3CH_4$ .

Es ist ein farb- und geruchloses, nur bei sehr niederen Temperaturen durch sehr starken Druck kondensierbares Gas, welches unter gewöhnlichem Luftdruck bei  $-162^0$  siedet. Es ist leicht entzündlich, verbrennt mit schwach leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser und bildet, mit Luft (oder Sauerstoff) gemischt, ein heftig explodierendes Gemenge:



(In den Kohlenbergwerken, wo es mit Luft gemischt ist, ist es, durch die Lampe der Grubenarbeiter entzündet, zuweilen die Ursache der „schlagende Wetter“ genannten Explosionen.)

**Aethan**, Aethylwasserstoff, Dimethyl,  $C_2H_6$  oder  $CH_3 \cdot CH_3$  entsteht durch Erwärmen von Methyljodid mit Natrium:  $CH_3J + CH_3J + 2Na = 2NaJ + CH_3 \cdot CH_3$ , findet sich unter den Petroleumgasen und ist ein farbloses, bei  $90^0$  sich verflüssigendes, mit schwachleuchtender Flamme brennbares Gas.

**Propan** (Gas)  $C_3H_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  Siedepunkt  $-38^0$ .

**Butane**  $C_4H_{10} = \begin{cases} 1) CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 & \text{Normal-Butan, Siedep. } 0^0; \\ 2) CH_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot CH_3 & \text{Trimethylmethan, Siedep. } -17^0; \end{cases}$

**Pentane**  $C_5H_{12} = \begin{cases} 1) CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 & \text{Normal-Pentan siedet} \\ & \text{[bei } +38^0; \\ 2) CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot CH_3 & \text{Dimethyläthylmethan} \\ & \text{[siedet bei } 30^0; \\ 3) CH_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot CH_3 & \text{Tetramethylmethan siedet bei } 10^0; \end{cases}$

**Hexane**  $C_6H_{14} = \begin{cases} 1) CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 & \text{Normal-Hexan} \\ & \text{[siedet bei } 71^0; \\ 2) CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot CH_3 & \text{Dimethylbutan} \\ & \text{[siedet bei } 62^0; \\ 3) CH_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot CH_3 & \text{Tetramethyläthan siedet} \\ & \text{[bei } 58^0; \\ 4) CH_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 & \text{Methyläthylmethan} \\ & \text{[siedet bei } 64^0; \\ 5) CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_3)_2 & \text{Trimethyläthylmethan} \\ & \text{[siedet bei } 46^0. \end{cases}$

Bei den Kohlenwasserstoffen mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen im Molekül steigt die Anzahl der Isomeren ganz ausserordentlich rasch, so sind vom Heptan  $C_7H_{16}$  9 Isomere, vom Octan  $C_8H_{18}$  35, vom Nonan  $C_9H_{20}$  155 Isomere denkbar. Man ist weit entfernt, alle diese Isomeren schon aufgefunden zu haben, doch mehrt sich ihre Anzahl von Tag zu Tage.

Man bezeichnet diejenigen Kohlenwasserstoffe, in denen jedes Kohlenstoffatom höchstens mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, als die normalen Kohlenwasserstoffe. Sie besitzen unter allen ihren Isomeren stets den höchsten Siedepunkt. Nur diejenigen Kohlenwasserstoffe (und ihre Derivate), welche bei gleicher Konstitution um  $\alpha CH_2$  voneinander in der Zusammensetzung abweichen, sodass sie durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch eine gleiche Zahl  $CH_3$  auseinander entstanden gedacht werden können, sind einander homolog. So sind alle Paraffine dem Grubengas homolog, dagegen ist Pentan 3) dem Butan 1) nicht homolog.

In folgender kleinen Tabelle sind die Siedetemperaturen, die Schmelztemperaturen und die spezifischen Gewichte einer Anzahl von Normal-Grenzkohlenwasserstoffen zusammengestellt:

	Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew.		Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew.
$C_7H_{16}$	98°		0,70	$C_{14}H_{30}$	252°	6°	0,775
$C_8H_{18}$	125°		0,718	$C_{15}H_{32}$	270°	10°	0,775
$C_9H_{20}$	150°		0,733	$C_{16}H_{34}$	287°	18°	0,775
$C_{10}H_{22}$	173°		0,745	$C_{17}H_{36}$	303°	22°	0,776
$C_{11}H_{24}$	194°		0,76	$C_{18}H_{38}$	317°	28°	0,776
$C_{12}H_{26}$	214°		0,77	$C_{19}H_{40}$	330°	32°	0,777
$C_{13}H_{28}$	234°	+ 6°	0,775	$C_{20}H_{42}$		36°	0,777

Wie man leicht erkennt, sind Grenzkohlenwasserstoffe bis zum Butan bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, vom Pentan bis Pentadecan  $C_{15}H_{32}$  flüssig und die noch höher zusammengesetzten Glieder bei gewöhnlicher Temperatur fest. Von  $C_{20}H_{42}$  ab sind sie unter gewöhnlichem Luftdrucke nicht mehr ohne Zersetzung destillierbar, zerfallen vielmehr in mehrere Kohlenwasserstoffe mit niederem Kohlenstoffgehalte. Sie sind in Wasser nicht löslich, in Spiritus lösen sich nur die niederen Glieder leicht, in Aether sind sie dagegen leicht löslich. Sie werden im Gegensatze zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen weder von Schwefelsäure noch von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, daher ihr Name Paraffine. Von Chlor und Brom werden sie in Substitutionsprodukte übergeführt.

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  finden sich in ungeheuren Mengen auf der Erde. Sie bilden den Hauptbestandteil des Petroleum, namentlich des amerikanischen, ferner des namentlich in Galizien sich findenden Minerals Ozokerit, kommen im Leuchtgas vor und bilden das im Handel befindliche Paraffin.

Das Petroleum (Steinöl, Naphta, Erdöl), welches an vielen Orten, namentlich in Pennsylvanien, Kanada, am schwarzen und am kaspischen Meere (Baku), in Galizien, Rumänien, Ungarn vorkommt, enthält im Rohzustande auch die niedrigsten Kohlenwasserstoffe, die zum grösseren Teile aus der Petroleumquelle gasförmig entweichen, zum Teil jedoch gelöst bleiben. Wegen seines Gehalts an gasförmigen und an sehr niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen beginnt es schon bei mässig erhöhter Temperatur zu sieden, wird deshalb rektifiziert, d. h. der Destillation unterworfen, und nur der zwischen 150° und 300° siedende Anteil als eigentliches Petroleum (Leuchtöl) in den Handel gebracht.

Die bis 150° siedenden Anteile werden ebenfalls benutzt, und zwar liefert der bei 50–60° übergelende Teil den Petroleumäther, *Aether petrolei*, mit dem specifischen Gewichte 0,665–0,67, hauptsächlich Pentan  $C_5H_{12}$  und Hexan  $C_6H_{14}$  enthaltend, der zwischen 60° und 90° destillierende Teil das Benzin mit dem specifischen Gewichte 0,68–0,72, hauptsächlich Hexan und Heptan  $C_7H_{16}$  enthaltend; zwischen 90–120° das Ligroin vom specifischen Gewichte von etwa 0,75, hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe Hexan bis Nonan enthaltend. Alle diese Anteile des

Rohpetroleums werden als Auflösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk benutzt und erheischen wegen ihrer Feuergefährlichkeit bei ihrer Handhabung Vorsicht. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Leuchtöls beim amerikanischen Petroleum bleibt, ist ein dicker Teer, welcher durch wiederholtes Schütteln mit konzentrierter, schliesslich mit rauchender Schwefelsäure, wodurch alle diejenigen Bestandteile, welche nicht Paraffine sind, gelöst oder verkohlt werden, in eine hellgelbliche, halbfeste, Vaseline genannte Masse verwandelt wird. Aus den Rückständen des russischen Petroleums erhält man bei gleicher Behandlung farblose Oele vom specifischen Gewichte 0,88 (*Oleum Paraffini*), welche hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  zusammengesetzt sind und zu Schmierölen benutzt werden. Durch Reinigung mit Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol stellt man aus dem Ozokerit ein hochschmelzendes Paraffin dar, welches Ceresin heisst und als Ersatz für Bienenwachs dient. Durch Zusammenschmelzen von *Oleum Paraffini* und Ceresin (*Paraffinum solidum*) stellt man eine dem Vaseline ähnliche Masse her, *Unguentum Paraffini* oder deutsches Vaseline.

Das unter dem Namen „Paraffin“ in den Handel kommende Produkt wird durch Destillation des aus Holz, Braunkohle, Torf und bituminösem Schiefer gewonnenen Teers dargestellt und besteht ebenfalls aus Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$ .

## B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Grenzkohlenwasserstoffe sind die wasserstoffreichsten Verbindungen. Es giebt aber eine sehr grosse Zahl von Kohlenwasserstoffen (und von Derivaten derselben), welche wasserstoffärmer sind und zwar entweder um 2H oder um 4H oder um 6H etc. bei derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen. So sind beispielsweise ausser dem Hexan  $C_6H_{14}$  bekannt:  $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_{10}$ ,  $C_6H_8$ ,  $C_6H_6$  und in höheren Reihen verhältnismässig noch wasserstoffärmere Verbindungen. In diesen sind entweder zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Affinität aneinander gebunden, z. B.  $CH_2=CH_2$ ,  $CH_3.CH=CH_2$ ,  $CH_3.CH_2.CH=CH_2$  (wenn wir von etwaigen Isomeren vorläufig absehen) u. s. w., sodass die Kohlenwasserstoffe  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$  etc. oder der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  entstehen. Nach dem ersten Gliede  $C_2H_4$  Aethylen oder Aethen bezeichnet man die Gesamtklasse dieser Reihe als Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und bezeichnet die doppelte Bindung als Aethylenbindung. Es können ferner zweimal je zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung aneinander haften, sodass also zwei

Aethylenbindungen im Molekül vorhanden sind, dann gelangen wir zu den Kohlenwasserstoffen  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_5\text{H}_8$  u. s. w., d. h. zu Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . In gleicher Weise können in jedem Molekül auch drei Aethylenbindungen vorhanden sein u. s. w. Alle diese Kohlenwasserstoffe nebst ihren sämtlichen Derivaten besitzen die Eigenschaft, mit Leichtigkeit für je eine Aethylenbindung je 2 Atome Chlor oder Brom oder Jod oder auch ein Molekül Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff aufzunehmen und dadurch in Chloride, Bromide, Jodide der Grenzkohlenwasserstoffe überzugehen. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie zum Teil in weit höher siedende Produkte verwandelt, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, indem je zwei oder drei oder noch mehr Moleküle sich zu einem Molekül zusammenballen (z. B. aus  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  wird  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$  etc.). Man nennt eine derartige Vereinigung mehrerer Moleküle zu einem einzigen, die wir häufig auch noch anderweitig dort antreffen werden, wo Kohlenstoff mit anderen Elementen (O, S, N) mehr als einfach gebunden ist, **Polymerisation**. Durch Schwefelsäure werden die Kohlenwasserstoffe mit Aethylenbindungen polymerisiert. — Konzentrierte Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit auf die Kohlenwasserstoffe ein. Da also diese Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu den Paraffinen leicht veränderlich sind, hat man sie **Olefine** genannt.

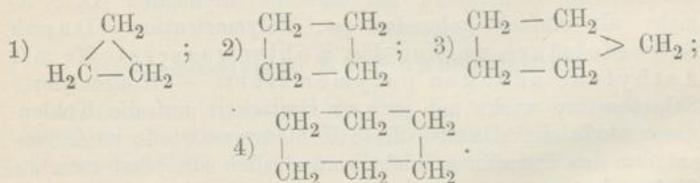
Allein es können auch je zwei Kohlenstoffatome mit drei Affinitäten aneinander gebunden sein, sodass eine Reihe von Kohlenwasserstoffen der folgenden Art resultiert:  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4$ ;  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$  =  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$  =  $\text{C}_5\text{H}_8$  u. s. w., d. h. Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Sie besitzen demnach die gleiche Zusammensetzung wie die Kohlenwasserstoffe mit zwei Aethylenbindungen. Man bezeichnet sie nach dem ersten Gliede  $\text{C}_2\text{H}_2$ , welches Acetylen heisst, als **Acetylenkohlenwasserstoffe** und nennt die dreifache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in irgend einer organischen Substanz **Acetylenbindung**.

Es braucht kaum ausgeführt zu werden, dass auch Kohlenwasserstoffe existieren können, in denen zwei oder noch mehr Kohlenstoffpaare durch Acetylenbindung miteinander vereinigt

sind, oder in denen neben Aethylenbindungen Acetylenbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden sind, dadurch entstehen immer wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. Alle diese Kohlenwasserstoffe sind fähig, sich mit so viel Chlor- und Bromatomen zu vereinigen, dass schliesslich alle Acetylen- und Aethylenbindungen zu einfachen sich auflösen. So sind die Verbindungen  $C_nH_{2n-2}$  fähig, entweder mit 2 oder mit 4 Atomen Chlor oder Brom sich zu vereinigen, um die Verbindungen  $C_nH_{2n-2}Cl_2$ ,  $C_nH_{2n-2}Br_2$  und  $C_nH_{2n-2}Cl_4$ ,  $C_nH_{2n-2}Br_4$  zu bilden.

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher alle Verbindungen, in welchen je zwei Kohlenstoffatome ein- oder mehrmals mit doppelter oder dreifacher Bindung aneinander gekettet sind, durch Vereinigung mit Chlor, Brom, Jod, Brom- und Jodwasserstoffsäure und mit noch manchen anderen Stoffen in Verbindungen überzugehen vermögen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  ableiten, hat man sie als **ungesättigte Verbindungen** bezeichnet.

Ausser den erwähnten „ungesättigten“ Kohlenwasserstoffen giebt es noch Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $C_nH_{2n}$ , welche die Eigenschaften der Paraffine besitzen, und welche sich von folgenden Grundkörpern ableiten:



Wie man sieht, ist bei diesen Kohlenwasserstoffen  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$ ,  $C_6H_{12}$  etc. keine Doppelbindung vorhanden, sondern das erste Kohlenstoffatom ist mit dem letzten verbunden, sodass eine ringförmige Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome vorliegt. Man nennt derartige Verbindungen cyclische Verbindungen und bezeichnet  $C_3H_6$  als Trimethylen,  $C_4H_8$  Tetramethylen,  $C_5H_{10}$  als Pentamethylen,  $C_6H_{12}$  als Hexamethylen u. s. w. Es ist selbstverständlich, dass in allen diesen cyclischen Kohlenwasserstoffen die einzelnen Wasserstoffatome durch irgend welche anderen Atome oder Radikale, namentlich auch durch  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , d. h. die Radikale der Grenzkohlenwasserstoffe ausgetauscht sein können. Wir werden diese cyclischen Kohlenwasserstoffe, welche den Hauptbestandteil des russischen Petroleums ausmachen, nebst ihren Derivaten erst später näher besprechen.

1. Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ .

**Aethylen, Aethen,  $CH_2:CH_2$  oder  $C_2H_4$**  entsteht, wenn Aethylalkohol,  $C_2H_6O$  mit einem Ueberschuss von konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird, wodurch aus dem Molekül des Aethylalkohols 1 Molekül Wasser abgespalten wird:  $C_2H_6O - H_2O = C_2H_4$ .

Es entsteht ferner durch Erhitzen von Aethylbromid  $C_2H_5Br$  mit Kaliumhydroxyd:  $C_2H_5Br + KOH = C_2H_4 + KBr + H_2O$ .

Farbloses, unangenehm und erstickend riechendes, giftig wirkendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas, welches bei  $-105^0$  sich verdichtet und bei  $-169^0$  erstarrt. Es verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Jod:  $CH_2:CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl.CH_2Cl$ , ebenso bei Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff zu Aethan:  $CH_2:CH_2 + H_2 = CH_3.CH_3$ , mit Schwefelsäure zu Aethylschwefelsäure:  $CH_2:CH_2 + H_2SO_4 = CH_3.CH_2.HSO_4$ .

Die Homologen des Aethylens: z. B.:

Propen,  $C_3H_6 = CH_3-CH=CH_2$ , Siedepunkt  $-40^0$ ;

Buten  $C_4H_8 =$   $\left\{ \begin{array}{l} 1) CH_3-CH_2-CH=CH_2 \text{ Aethyläthylen, Siedepunkt } -5^0; \\ 2) CH_3-CH=CH-CH_3 \text{ symmetr. Dimethyläthylen, Siedepunkt } +1^0; \\ 3) (CH_3)_2C:CH_2 \text{ unsymmetr. Dimethyläthylen, Siedepunkt } -6^0; \end{array} \right.$

Penten  $C_5H_{10} =$   $\left\{ \begin{array}{l} 1) CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \text{ Propylmethyläthylen, Siedepunkt } 39^0; \\ 2) CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 \text{ Aethylmethyläthylen, Siedepunkt } +36^0; \\ 3) CH_3-CH=C:(CH_3)_2 \text{ Trimethyläthylen, Siedepunkt } +37^0; \\ 4) CH_3-CH_2 > C=CH_2 \text{ unsymmetr. Methyläthyläthylen, Siedepunkt } 32^0 \end{array} \right.$

werden in gleicher Weise wie Aethylen entweder aus den entsprechenden Alkoholen oder den Bromiden oder Jodiden bereitet.

2. Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ .

a. Acetylene.

**Acetylen, Aethin,  $CH=CH$  oder  $C_2H_2$**  entsteht direkt aus seinen Elementen, wenn der elektrische Funke zwischen Kohlen spitzen in einer Wasserstoffatmosphäre überschlägt, ferner, wenn organische Körper einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, wenn z. B. Grubengas, Alkohol, Aether etc. durch glühende Röhren geleitet werden; endlich beim Kochen von Aethylenbromid  $CH_2Br.CH_2Br$  mit alkoholischer Kalilauge:  $C_2H_4Br_2 + 2KHO = 2KBr + 2H_2O + C_2H_2$  oder durch Ueberleiten von Aethylenchlorid  $CH_2Cl.CH_2Cl$  über rotglühenden Kalk. In kleiner Menge ist es im Leuchtgas enthalten.

Dargestellt wird es im Grossen durch die Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid  $\text{CaC}_2$ , welches durch Erhitzen von Kalk mit Kohle auf sehr hohe Temperatur erhalten wird:  $\text{C}_2\text{Ca} + 2\text{HHO} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ .

Es ist ein farbloses Gas von starkem widerlichen Geruch, das mit leuchtender, russender Flamme brennt. Bei  $0^\circ$  lässt es sich durch einen Druck von 48 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten. Das verflüssigte Acetylen ist ebenso wie das durch mehr als 4 Atmosphären zusammengepresste sehr explosiv. Mit naszierendem Wasserstoff verbindet es sich zu Aethylen. Ebenso verbindet es sich direkt mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ .

Charakteristisch ist seine Eigenschaft, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , oder Silbernitratlösung,  $\text{AgNO}_3$ , absorbiert zu werden. Im ersten Falle bildet sich ein roter Niederschlag, welchem die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{Cu}_2 + \text{H}_2\text{O}$  zukommt, im zweiten Falle ein brauner Niederschlag, welcher die analoge Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$  besitzt. Beide Körper explodieren durch Daraufschiagen mit dem Hammer oder durch Erhitzen.

Allylen  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4$ , beim Kochen von Propylenbromid,  $\text{CH}_3\text{CHBr}\text{CH}_2\text{Br}$ , mit alkoholischer Kalilauge sich bildend:  $\text{CH}_3\text{CHBr}\text{CH}_2\text{Br} + 2\text{KHO} = \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} + 2\text{KBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ , ist ein farbloses Gas, welches wie das Acetylen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder von Silbernitrat explodierende Niederschläge erzeugt. Es vereinigt sich mit Brom zu den zwei Verbindungen Allylendibromid  $\text{CH}_3\text{CBr}\text{CHBr}$  und Allylentetrabromid:  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CHBr}_2$ .

Die höheren Homologen  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8$  etc. werden in gleicher Weise aus den Chloriden oder Bromiden gebildet und sind dadurch charakterisiert, dass sie mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder Silbernitrat explosive Niederschläge liefern. Durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisieren sie sich zu Derivaten des Benzols.

#### b. Diolefine.

Die Diolefine, d. h. die Kohlenwasserstoffe mit zwei Aethylenbindungen, von denen das erste Glied das Allen  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  ist, unterscheiden sich von den Acetylenen hauptsächlich dadurch, dass sie die charakteristischen Kupfer- und Silberverbindungen nicht bilden, dagegen geben sie mit Quecksilberchloridlösung Niederschläge. Im übrigen gleichen sie den vorhergehenden Verbindungen.

### Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Die einfachsten Derivate der Kohlenwasserstoffe sind diejenigen, bei denen an Stelle von Wasserstoff Chlor, Brom, Jod oder Fluor eingetreten sind. Da diese Halogene ein-

wertig sind wie der Wasserstoff selbst, ist ihre Ableitung aus den Kohlenwasserstoffen ohne weiteres klar. Vom Methan  $\text{CH}_4$  sind vier Chlorderivate  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , ebenso vier Bromderivate, vier Jod- und vier Fluor-derivate denkbar, wenn wir diejenigen Verbindungen, welche gleichzeitig mehrere Halogene an Stelle von Wasserstoff enthalten, ausser Betracht lassen. Vom Aethan  $\text{C}_2\text{H}_6$  sind aber mehr als sechs, nämlich neun Chlorderivate bekannt, weil hier Isomerien vorkommen.

Selbstverständlich steigt die Zahl der Halogenderivate in den höheren Reihen sehr rasch. Ihre Darstellung geschieht entweder durch Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe, wobei bei den Paraffinen sofort Substitution und Bildung von Halogenwasserstoff stattfindet: z. B.  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{ClCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ , bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen aber zunächst Addition der Halogenen erfolgt, bis gesättigte Verbindungen entstanden sind: z. B.  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{ClCl} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4 + 2 \text{BrBr} = \text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$ , bei weiterer Einwirkung Substitution eintritt. Sie können aber auch dargestellt werden durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die Alkohole (s. später), z. B.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Bromid auf die verschiedenen Sauerstoffverbindungen.

Die Monohalogenverbindungen sind bei den niederen Kohlenstoffreihen süsslich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten ( $\text{CH}_3\text{Cl}$  ist ein Gas), bei den höheren Kohlenstoffreihen feste fettglänzende Stoffe. Soweit sie ohne Zersetzung destillierbar sind, kochen die Fluoride niedriger als die Chloride, diese um etwa  $25^\circ$  niedriger als die Bromide, welche um etwa  $30^\circ$  niedriger als die Jodide sieden.

#### Halogenverbindungen des Methans.

**Methylchlorid**,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Methylalkohol dargestellt ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ), ist ein farbloses, angenehm riechendes und süsslich schmeckendes Gas, das in einer starken Kältemischung zu einer Flüssigkeit sich verdichtet und bei  $-23^\circ$  siedet.

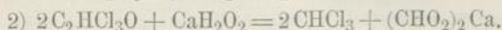
**Methylbromid**,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , siedet bei  $5^\circ$ .

**Methyljodid**,  $\text{CH}_3\text{J}$ , ist eine farblose, angenehm riechende, bei  $44^\circ$  siedende Flüssigkeit, die sich am Licht durch teilweise Zersetzung gelb bis rot färbt.

**Methylenchlorid**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ist eine bei  $40^\circ$  siedende, süßlich riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, deren Dampf eingeatmet, ebenso wie der des Chloroforms Bewusstlosigkeit hervorruft.

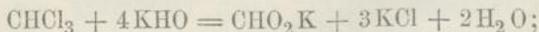
**Methylenbromid**,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , siedet bei 80 bis  $82^\circ$  und **Methylenjodid**,  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , siedet bei  $182^\circ$ .

**Chloroform**,  $\text{CHCl}_3$ , wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Weingeist dargestellt. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen. Durch die Einwirkung von Chlor auf Weingeist,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , wird Chloral,  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ , erzeugt und dieses durch den Kalk in Chloroform und ameisen-saures Calcium,  $(\text{CHO}_2)_2\text{Ca}$ , zersetzt:



Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch und brennendem Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist bei  $0^\circ$  1,525, bei  $17^\circ \text{C.} = 1,491$ . Es siedet bei  $62^\circ$ , brennt schwierig mit grünesäumter Flamme, ist sehr wenig im Wasser löslich, teilt demselben jedoch seinen Geruch und Geschmack mit; ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Wenn es rein ist, so sinkt es in Wasser unter, ohne eine Trübung zu erzeugen, ist es dagegen alkoholhaltig, so bleibt das überstehende Wasser lange trübe. Namentlich in feuchtem Zustande erleidet es beim Aufbewahren durch langsame Einwirkung des Luftsauerstoffs allmählich unter Entstehung von Salzsäure und Chlorkohlenoxyd,  $\text{COCl}_2$ , teilweise Zersetzung:  $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{HCl} + \text{COCl}_2$ .

Durch Digerieren mit alkoholischer Kalilauge wird es zu ameisen-saurem Kalium,  $\text{CHO}_2\text{K}$ , und Chlorkalium zersetzt:



durch Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd wird es in Cyankalium,  $\text{CNK}$ , und Chlorkalium verwandelt:



Es wird sowohl in der Medizin wie in den Gewerben vielfach angewendet.

**Bromoform**,  $\text{CHBr}_3$ , entsteht durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Alkohol und ist eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei  $152^\circ$  siedet und das spezifische Gewicht 2,9 bei  $12^\circ$  besitzt.

**Jodoform**,  $\text{CHI}_3$ , entsteht durch Einwirkung von Jod auf eine Lösung von Natriumkarbonat in verdünntem Alkohol. Es krystallisiert in gelben Blättchen oder Tafeln, die einen dem Safran ähnlichen Geruch besitzen und bei  $119^\circ$  schmelzen. In trockenem Zustande lässt es sich nur unter teilweiser Zersetzung sublimieren, dagegen ist es mit Wasserdämpfen leicht destillierbar. In Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich. Wegen seiner desinfizierenden Eigenschaften wird es in der Medizin verwendet.

**Kohlenstofftetrachlorid**, Chlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ , das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Grubengas, auf Methylchlorid und auf Chloroform, wird aus dem letztern gewöhnlich dargestellt und ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $78^\circ$  siedet.

**Bromkohlenstoff**,  $\text{CBr}_4$ , bildet glänzende, bei  $92,5^\circ$  schmelzende Tafeln.

**Jodkohlenstoff**,  $\text{CJ}_4$ , bildet dunkelrote, leicht zersetzliche Oktaeder.

Die Fluorverbindungen des Grubengases:  $\text{CH}_3\text{F}$  Methylfluorid,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  Methylenfluorid,  $\text{CHF}_3$  Fluoroform sind farblose Gase.

#### Halogenverbindungen des Aethans.

**Aethylchlorid**,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , wird durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Aethylalkohol dargestellt und ist eine bei  $12^\circ$  siedende, angenehm riechende Flüssigkeit.

**Aethylbromid**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , ist eine farblose, angenehm riechende, bei  $39^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Aethyljodid**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , ist eine farblose, bei  $72^\circ$  siedende, am Lichte sich gelb bis braun färbende Flüssigkeit.

**Aethylenchlorid**,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , entsteht beim Zusammenleiten von Aethylen  $\text{CH}_2:\text{CH}_2$  mit Chlor, am besten im Sonnenlicht und ist eine angenehm dem Chloroform ähnlich riechende, bei  $85^\circ$  siedende Flüssigkeit. Mit ihm isomer ist:

**Aethylidenchlorid**\*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ , welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aldehyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ , und als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlorals entsteht. Farblose, angenehm riechende, bei  $57,5^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Monochloräthylchlorid**,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , siedet bei  $115^\circ$ , **Monochloräthylidenchlorid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ , bei  $75^\circ$ .

**Dichloräthylchlorid**,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , siedet bei  $147^\circ$ , **Dichloräthylidenchlorid**,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , bei  $127,5^\circ$ .

**Pentachloräthan**,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_5$ , siedet bei  $158^\circ$  und **Perchloräthan**,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid, krystallisiert in wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, die bei  $185^\circ$  schmelzen, aber schon bei  $184^\circ$  sieden, sodass es bei gewöhnlichem Luftdrucke, ohne zu schmelzen, sublimiert. Es zerfällt, mit schwach reduzierenden Mitteln behandelt (Kaliumsulfhydrat), in  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Cl}_2$ .

Der sogenannte *Aether anaestheticus* ist ein Gemisch von gechlorten Aethylchloriden, siedet zwischen  $110^\circ$  und  $130^\circ$  und besteht der Hauptmenge nach aus Trichloräthan, Tetrachloräthan und Pentachloräthan.

**Aethylenbromid**,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , durch Schütteln von Aethylen mit Brom erhalten, ist eine farblose, bei  $9^\circ$  krystallisierende und bei  $131^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Aethylidenbromid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$ , ist eine farblose, bei  $110^\circ$  destillierende Flüssigkeit.

**Aethylenjodid**,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ , bildet farblose, bei  $81^\circ$  schmelzende, schnell gelb werdende Krystalle.

Vom Aethylen leiten sich her:

**Monochloräthylen**,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}$ , siedet bei  $-18^\circ$ , **Dichloräthylen**,  $\text{CHCl} \cdot \text{CHCl}$ , siedet bei  $37^\circ$ , **Trichloräthylen**,  $\text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2$ , siedet bei  $87^\circ$ , **Tetrachloräthylen**,  $\text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_2$ , siedet bei  $117^\circ$ .

In gleicher Weise sind bromierte und jodierte Produkte bekannt, die in analoger Reaktion wie die Chloride entstehen.

Vom Acetylen leiten sich her:

**Chloracetylen**,  $\text{C}_2\text{HCl}$  (explosives Gas), **Bromacetylen**,  $\text{C}_2\text{HBr}$  (selbstentzündliches Gas), **Jodacetylen**,  $\text{C}_2\text{HJ}$ , und **Dijodacetylen**,  $\text{C}_2\text{J}_2$  (bei  $78^\circ$  unter Zersetzung schmelzend). Sie polymerisieren sich sehr leicht.

### Halogenverbindungen des Propans.

**Propylchlorid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , siedet bei  $46^\circ$ .

**Isopropylchlorid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ , siedet bei  $37^\circ$ .

**Propylbromid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , siedet bei  $71^\circ$ .

\*) Die im freien Zustande nicht existierende zweiwertige Atomgruppe  $\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}$  ist zum Unterschiede von Aethylen,  $\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2$ , „Aethyliden“ genannt worden.

**Isopropylbromid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ , siedet bei  $61^\circ$ .

**Propyljodid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$ , Siedepunkt  $102^\circ$ .

**Isopropyljodid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$ , Siedepunkt  $89^\circ$ .

Die vier der Theorie nach möglichen Dichlorsubstitute des Propans sind: 1)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  (**Propylenchlorid**, Siedepunkt  $97^\circ$ ); 2)  $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  (**Trimethylenchlorid**, Siedepunkt  $117^\circ$ ); 3)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$  (**Propylidenchlorid**, Siedepunkt  $85^\circ$ ); 4)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$  (**Chloracetol**, Siedepunkt  $70^\circ$ ).

Von Interesse sind noch das **Trimethylenbromid**,  $\text{CH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  (Siedepunkt  $165^\circ$ ), aus Allylbromid und Bromwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur, und **Propylenbromid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  (Siedepunkt  $141^\circ$ ), aus Allylbromid,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ , und Bromwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  zu erhalten.

In beiden Fällen addiert sich  $\text{HBr}$  zu  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  (Allylbromid), aber bei niedriger Temperatur zu  $\text{CH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ , bei höherer Temperatur zu  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ .

Vom **Propylen**,  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , leiten sich ab:

**Allylchlorid**,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ , durch Einwirkung von Salzsäure auf den Allylalkohol zu erhalten, siedet bei  $46^\circ$ , **Allylbromid**,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ , siedet bei  $71^\circ$ , **Allyljodid**,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ , bei  $102^\circ$ .

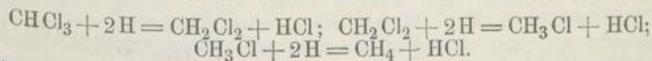
Von Halogenverbindungen höherer Kohlenstoffreihen seien hier nur noch erwähnt:

- 1) **Normales Butylchlorid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , Siedepunkt  $78^\circ$ .
- 2) **Pseudobutylchlorid** oder **sekundäres Butylchlorid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ , Siedepunkt ca.  $66^\circ$ .
- 3) **Isobutylchlorid**,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , siedet bei  $69^\circ$ .
- 4) **Tertiäres Butylchlorid**,  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CCl}$ , siedet bei  $50-51^\circ$ .
- 5) **Normales Butyljodid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$ , Siedepunkt  $130^\circ$ .
- 6) **Sekundäres Butyljodid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$ , Siedepunkt ca.  $118^\circ$ .
- 7) **Isobutyljodid**,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$ , Siedepunkt  $121^\circ$ .
- 8) **Tertiäres Butyljodid**,  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CJ}$ , Siedepunkt  $99^\circ$ .

### Allgemeine Reaktionen der Halogenverbindungen.

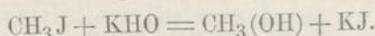
In den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe kann das Halogen (Cl, Br, J) leicht durch andere Elemente oder Radikale ausgetauscht werden.

1) Durch naszierenden Wasserstoff erleiden die Halogenverbindungen eine Rücksubstitution, indem das Halogenatom für Atom durch Wasserstoff ersetzt wird, sodass schliesslich der Kohlenwasserstoff wieder entsteht. Z. B.:

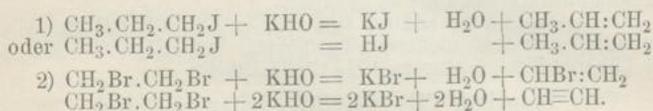


Diese Rücksubstitution bewirken Zink und Salzsäure, Natriumamalgam und andere Wasserstoff entwickelnde Mittel.

2) Durch Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd wird in ihnen das Halogen durch OH, Hydroxyl, ersetzt:



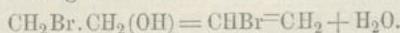
In den höheren Kohlenstoffreihen wirkt meist das Kaliumhydroxyd in der Weise ein, dass aus dem Chlorid, Bromid und Jodid HCl, HBr oder HJ abgespalten und dadurch ein Kohlenwasserstoff der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (oder ein Derivat desselben) erzeugt wird. Namentlich findet die Zersetzung nach dieser Richtung hin statt, wenn zwei oder mehr Wasserstoffatome durch das Halogen ersetzt sind:



Diesen chemischen Vorgang können wir uns in der Weise stattfindend vorstellen, dass in der ersten Phase das Halogen durch Hydroxyl ersetzt würde:



dass jedoch sofort dieses Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser sich vereinigt und die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome veranlasst:



3) Durch Kaliumhydrosulfid wird dem Halogen SH, Sulfuryl, substituiert:  $\text{CH}_3\text{J} + \text{KHS} = \text{CH}_3(\text{SH}) + \text{KJ}$ .

4) Ammoniak bewirkt den Austausch des Halogens durch das Radikal  $\text{NH}_2$ , Amid:  $\text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3(\text{NH}_2) + \text{HJ}$ .

5) Durch metallisches Zink entsteht die Zinkverbindung des Kohlenwasserstoffrestes:  $2\text{CH}_3\text{J} + 2\text{Zn} = \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{>} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Zn} + \text{ZnJ}_2$ .

6) Durch Natriumalkoholate (siehe später) entstehen die Oxyde oder Aether:  $\text{CH}_3\text{J} + \text{CH}_3\text{ONa} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{NaJ}$ .

7) Durch Natrium- oder Silbersalze der organischen Säuren entstehen die sogenannten Ester:  $\text{CH}_3\text{J} + \text{CHO}_2\text{Na} = \text{CHO}_2\text{CH}_3 + \text{NaJ}$ .

Es giebt noch eine grosse Anzahl von Reaktionen, deren die Chloride, Bromide und Jodide fähig sind. Diese Reaktionen finden meist in der Weise statt, dass bei Behandlung der Chloride etc. mit den Kalium- oder Silberverbindungen irgend welcher Radikale das Halogen sich mit dem Metall zum Salz verbindet und die beiden Molekülreste zu einem neuen Molekül sich vereinigen, also  $\text{RCl} + \text{R'Ag} = \text{AgCl} + \text{RR'}$ .

Bemerkt zu werden verdient noch, dass die Jodide am reaktivsten sich erweisen, weniger die Bromide und noch weniger die Chloride, doch auch die beiden letzteren noch in sehr hohem Grade.

### Sauerstoffhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Die sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen sind die wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie, weil sie hauptsächlich es sind, welche den Tier- und Pflanzenleib zusammensetzen, deshalb am leichtesten zu gewinnen sind, in den Gewerben eine hervorragende Rolle spielen und fast stets dem Chemiker das Material zur Darstellung der mannigfaltigsten organischen Verbindungen liefern.

Von den Kohlenwasserstoffen leiten sich die Sauerstoffverbindungen in der Weise ab, dass je ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl, OH, ausgetauscht ist. Wenn in irgend einem Kohlenwasserstoff an einem Kohlenstoffatome nur ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt wird, so entsteht ein **Alkohol**.

Aus  $\text{CH}_4$  kann nur ein Alkohol entstehen:  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dagegen leiten sich vom Aethan  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  schon zwei Alkohole ab: 1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; 2)  $\text{CH}_2\text{OH}\text{CH}_2\text{OH}$ . Vom Propan,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ , leiten sich ab:

- 1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{CHOH}\text{CH}_3$
- 2)  $\text{CH}_3\text{CHOH}\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{OH}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- 3)  $\text{CH}_2\text{OH}\text{CHOH}\text{CH}_2\text{OH}$ .

Wenn in einem Kohlenwasserstoff überhaupt nur ein H durch OH ersetzt ist, so ist der Alkohol einwertig, sind zwei H (an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen) durch zwei OH ausgetauscht, so haben wir einen zweiwertigen Alkohol, sind drei H durch drei OH ersetzt, so ist der Alkohol dreiwertig u. s. f. Es giebt so vier-, fünf-, sechs- und noch mehrwertige Alkohole.

Es kann aber auch an einem Kohlenstoffatome mehr als ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ausgetauscht werden. Alsdann haben wir zu unterscheiden, ob der Austausch an einem ursprünglich als  $\text{CH}_3$  oder als  $\text{CH}_2$  vorhanden gewesenen Kohlenstoff stattgefunden hat. Als

Beispiel wollen wir den einfachsten Fall, den Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  ins Auge fassen.

Wird in einem der beiden  $\text{CH}_3$  Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt, so erhalten wir bei Ersatz von zwei H die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ . Nun gilt aber das allgemeine Gesetz: *Wenn an einem Kohlenstoffatom zwei H durch OH ausgetauscht sind, so findet sehr leicht eine Abspaltung von Wasser statt.* Es geht demnach die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$  sehr leicht über in die um  $\text{H}_2\text{O}$  ärmere  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ . Derartige Verbindungen, welche durch Oxydation aus den Alkoholen entstehen, und welche stets durch den Mindergehalt von 2 H sich von den zugehörigen Alkoholen unterscheiden, hat man als **Aldehyde** bezeichnet (von *Alcohol Dehydrogenatum*, „entwasserstoffter Alkohol“, abgeleitet). Da in ihnen allen die Gruppe  $\text{CHO} \left( \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \text{C} \\ \diagup \text{H} \end{array} \right)$  enthalten ist, hat man diese Gruppe Aldehydgruppe genannt.

In gleicher Weise können in einem  $\text{CH}_3$  alle drei Wasserstoffatome durch drei Hydroxyle ausgetauscht sein, sodass nach unserm Beispiel die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_3$  entsteht. In derartigen Verbindungen findet aber noch leichter wie bei den Aldehyden eine Abspaltung von Wasser statt; aus der Gruppe  $\text{C}(\text{OH})_3$  wird die Gruppe  $\text{COOH} \left( \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \text{C} \\ \diagup \text{OH} \end{array} \right)$ ,

z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Verbindungen dieser Art sind **Säuren**, weil sie mit Basen sofort Salze bilden. Die Säuregruppe  $\text{COOH}$  nennt man **Carboxyl** und die Säuren selbst **Carbonsäuren**. Alle Alkohole, welche die Gruppe  $\text{CH}_2\text{OH}$  besitzen, können durch Oxydation in Aldehyde und dann in Säuren übergeführt werden. Man bezeichnet solche Alkohole als **primäre Alkohole**.

Wenn dagegen in dem von uns als Beispiel gewählten Kohlenwasserstoffe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  die beiden H des  $\text{CH}_2$  durch zwei OH ausgetauscht werden, so entsteht die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3$ . Nach dem oben erwähnten Gesetze müssen aber derartige Verbindungen, welche die Gruppe  $\text{C}(\text{OH})_2$  besitzen, leicht Wasser abspalten und in Verbindungen mit der Gruppe  $\text{C}=\text{O}$  sich verwandeln. So entsteht aus der Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3$  sofort durch

Wasserabspaltung die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Die Körperklasse, welche die Gruppe CO enthält, heisst **Ketone**.

Wir haben also vier sauerstoffhaltige Verbindungsklassen bisher kennen gelernt: Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ketone. Es giebt noch andere Klassen von Sauerstoffverbindungen, die wir später kennen lernen werden.

**Einwertige Alkohole.** Wie oben erwähnt, sind einwertige Alkohole diejenigen Sauerstoffverbindungen, in welchen ein H eines Kohlenwasserstoffes durch OH ersetzt ist. So kann abgeleitet werden aus:

Methan, $\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	Methylalkohol, Methanol.
Aethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$	. . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Aethylalkohol Aethanol.
Propan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	. . . . .	1) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Propylalkohol,
		[Propanol (1),
		2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ Isopropylalkohol,
		[Propanol (2).
Butan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Butylalkohol,	
		[Butanol (1),
		2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ Pseudobutylal-
		[kohol, Butanol (2).
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	1) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Isobutylalkohol,	
$\quad \quad \quad \text{CH}_3$		[Methyl(2)-propanol (1)
	2) $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ Trimethylcarbinol,	
		[Methylpropanol (2).

Schon aus diesen wenigen Beispielen erschen wir, dass abgesehen vom Methylalkohol, bei welchem ausser dem OH noch 3H mit dem Kohlenstoff verbunden sind, bei allen übrigen Alkoholen neben OH entweder zwei H oder ein H an demselben Kohlenstoff sich befinden, oder dass das C(OH) nur mit Kohlenstoff verbunden ist. Wir bezeichnen die Alkohole, welche die Gruppe  $\text{—CH}_2\text{OH}$  enthalten, als primäre Alkohole, diejenigen, welche die Gruppe  $\text{—CHOH}$  besitzen, als sekundäre Alkohole, endlich die Alkohole, welche  $\text{≡C(OH)}$  enthalten, als tertiäre Alkohole. Wir können alle Alkohole auch vom Methylalkohol, welcher auch Carbinol heisst, ableiten durch Austausch der drei H des  $\text{CH}_3$  durch kohlenstoffhaltige Radikale, dann würden wir haben:

$\text{CH}_3\text{OH}$	Carbinol
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	Methylcarbinol (Aethylalkohol).
$\text{I}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHOH}$	Dimethylcarbinol (Isopropylalkohol)
$\text{I}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	Aethylcarbinol (Propylalkohol).

Die Alkohole der höheren Kohlenstoffreihen bezeichnet man thatsächlich als Carbinole.

Diejenigen primären Alkohole, welche sich von Normalkohlenwasserstoffen ableiten, heissen Normalalkohole. So sind Propylalkohol, Butylalkohol (ausser Methyl- und Aethylalkohol) normale Alkohole. Die Zahl der isomeren Alkohole in den höheren Kohlenstoffreihen ist sehr gross. So sind vom Pentan,  $C_5H_{12}$ , schon acht einwertige Alkohole der Zusammensetzung  $C_5H_{11}OH$  bekannt.

Unter allen ihren Isomeren haben die normalen Alkohole stets den höchsten Siedepunkt.

Die Alkohole können im Durchschnitt leicht oxydiert werden, und zwar *werden die primären Alkohole oxydiert zu Aldehyden, dann zu Säuren, die sekundären Alkohole zu Ketonen der gleichen Kohlenstoffreihe, während die tertiären Alkohole bei der Oxydation in mehrere Säuren zerfallen.*

**Methylalkohol**, Holzgeist, Methanol,  $CH_3(OH) = CH_4O$ , kommt neben Essigsäure in den Destillationsprodukten des Holzes vor und wird aus dem wässrigen Destillationsprodukt des Holzes, dem sogenannten rohen Holzessig, dargestellt.

Er ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, dem Weingeist ähnlich riechende und schmeckende Flüssigkeit, siedet bei  $66^\circ$ , hat das spezifische Gewicht 0,814 bei  $0^\circ$ , löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure etc., löst seinerseits ätherische Oele und alle Salze, welche in gewöhnlichem Alkohol löslich sind, und brennt, angezündet, wie Weingeist.

Er wird in der Anilinfarbenfabrikation vielfach angewendet. In unreinem Zustande dient er zum Denaturieren des Spiritus.

Der wichtigste aller Alkohole, von welchem der Name der gesamten Körperklasse abgeleitet worden ist, ist der

**Aethylalkohol**, Weingeist, Aethanol, *Spiritus vini*,  $C_2H_6O$  oder  $CH_3 \cdot CH_2OH$ , welcher der wirksame Bestandteil aller berauschenden Getränke ist und durch *Gärung* des Zuckers  $C_6H_{12}O_6$  entsteht. Durch Hefe, einen kugel- oder eiförmigen Sprosspilz, wird der Zucker geradeauf in  $2 CO_2$  und  $2 C_2H_6O$  zerlegt.

Beim Keimen von Getreide, z. B. Gerste, entsteht ein eigentümlicher Körper, Diastase, welcher namentlich bei höherer Temperatur Stärkemehl,  $C_6H_{10}O_5$ , in Zucker,  $C_6H_{12}O_6$ , überzuführen vermag. Man stellt deshalb in grösstem Massstabe Alkohol dar, indem man stärkemehlhaltige Stoffe (Roggen, Gerste, Reis, Mais, Kartoffeln) mit Wasser und gekeimter Gerste (Malz) bei höherer Temperatur zusammenbringt und zu der so erhaltenen Zuckerlösung Hefe hinzufügt. Nach Beendigung der Gärung wird, falls die Flüssigkeit nicht direkt zum Genusse dient, wie Wein und Bier, der entstandene Alkohol abdestilliert.

Neben Aethylalkohol entstehen in geringer Menge Bernsteinsäure und Glycerin, namentlich aber Alkohole höherer Kohlenstoffreihen (Propylalkohol, Isobutylalkohol, Isoamylalkohol), welche den Geschmack des Alkohols stark beeinflussen und durch nochmalige Destillation des „Rohspiritus“, durch „Rektifikation“ in grossen komplizierten Apparaten entfernt werden. Man bezeichnet diese höheren Alkohole als Fusel.

Der Alkohol ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei  $78,5^{\circ}$  siedet, bei  $15^{\circ}$  das specifische Gewicht 0,79 besitzt und erst bei  $-130^{\circ}$  erstarrt. Er ist giftig und bewirkt, in die Venen eingespritzt, in kurzer Zeit den Tod. Er besitzt erfrischenden Geruch, brennenden Geschmack, zieht mit Begierde Wasser an, sodass er manchen Salzen das Krystallisationswasser entzieht (z. B. dem Natriumsulfat:  $Na_2SO_4 + 10 H_2O$ ), ist entzündlich und brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Er löst ätherische Oele, Harze, Fette, Brom, Jod, in kleiner Menge Schwefel und Phosphor. Mit verschiedenen Salzen, z. B. mit Calciumchlorid, verbindet er sich zu krystallisierenden Verbindungen.

Von Derivaten des Aethylalkohols, bei denen der am Kohlenstoff befindliche Wasserstoff durch andere Elemente oder Radikale vertreten ist, seien erwähnt:

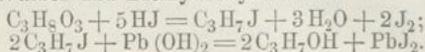
Monochloräthylalkohol, Monochlorhydrin,  $CH_2ClCH_2OH$ , Dichloräthylalkohol,  $CHCl_2 \cdot CH_2OH$  (Siedepunkt  $146^{\circ}$ ), Trichloräthylalkohol,  $CCl_3 \cdot CH_2OH$  (Siedepunkt  $151^{\circ}$ ), die beiden letzteren aus Dichlor- und Trichloraldehyd und Zinkäthyl dargestellt.

Propylalkohol,  $\alpha$ -Propanol,  $C_3H_8O$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ , kommt in geringer Menge unter den Gärungsprodukten des Zuckers, also im Rohspiritus, vor, ist eine angenehm alkoholisch

riechende, mit Wasser mischbare, bei 98° siedende Flüssigkeit, welche durch Oxydation in Propionaldehyd und Propionsäure übergeht.

**Isopropylalkohol**,  $\beta$ . Propanol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , ist eine dem normalen Propylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 83° siedet, mit Wasser mischbar ist und bei der Oxydation Aceton liefert.

Dargestellt wird er, indem man Glycerin,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ , mit Jodwasserstoffsäure erwärmt und das so entstandene Isopropyljodid,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ , mit Wasser und Bleihydroxyd kocht:



**Butylalkohole**,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ .

1) **Normaler Butylalkohol**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , ist durch Reduktion des Butyraldehyds dargestellt worden, kann aber auch durch Gärung aus dem Glycerin gewonnen werden. Er ist eine teils nach Alkohol, teils nach Fuselöl riechende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser löslich, aber nicht in allen Verhältnissen damit mischbar ist, und siedet bei 116°. Durch Oxydation geht er in Butyraldehyd und in normale Buttersäure über.

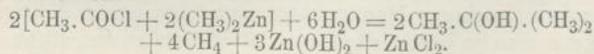
2) **Sekundärer Butylalkohol**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , entsteht aus dem Erythrit, ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ ), mittels Jodwasserstoffsäure in analoger Reaktion wie der Isopropylalkohol aus dem Glycerin, ist eine angenehm riechende, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit, welche bei 98° siedet. Er spaltet leicht Wasser ab und verwandelt sich in Pseudobutyliden,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Durch Oxydation geht er zuerst in ein Keton über:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Methyl-Aethylketon, dann aber zerfällt er bei weiterer Oxydation in zwei Moleküle Essigsäure.

3) **Isobutylalkohol**,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gärung des Zuckers und kommt daher im Rohspiritus vor.

Bei der Rektifikation des Rohspiritus geht er, nachdem der Aethylalkohol abdestilliert ist, mit dem sogenannten Fuselöl über und wird daraus gewonnen.

Er ist eine in Wasser lösliche, nicht aber in allen Verhältnissen damit mischbare, zugleich nach Alkohol und nach Fuselöl riechende Flüssigkeit, die bei 107° siedet. Durch Oxydation geht er zuerst in Isobutyraldehyd und dann in Isobuttersäure über.

4) **Tertiärer Butylalkohol**, Trimethylcarbinol,  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ , ist aus Chloracetyl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ , und Zinkmethyl,  $(\text{CH}_3)_2 \text{Zn}$ , dargestellt worden:





nach links dreht. Er heisst aktiver Amylalkohol, hat die Konstitution  $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  und siedet bei  $125^\circ$ . Bei der Oxydation liefert er optisch aktiven Valeraldehyd und optisch aktive Valeriansäure.

Aethyl-dimethylcarbinol, Amylenhydrat,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus Amylen und Schwefelsäure darstellbar, erstarrt in der Kälte zu einer bei  $12^\circ$  schmelzenden Masse und siedet bei  $102^\circ$ . Bei der Oxydation liefert dieser Alkohol nur Essigsäure.

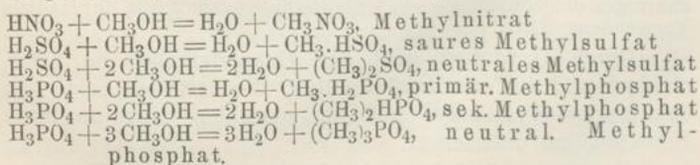
Von den 17 möglichen Hexylalkoholen,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , sind 14, von den 38 möglichen Heptylalkoholen,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ , sind 13 bekannt, von noch höheren Alkoholen bieten nur Interesse der Cetylalkohol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ , ein Bestandteil des Walrats, welcher bei  $49^\circ$  schmilzt; der Cerylalkohol,  $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$ , ein bei  $79^\circ$  schmelzender Bestandteil des chinesischen Wachses, und der Melissylalkohol,  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ , bei  $85^\circ$  schmelzender Bestandteil des Bienenwachses.

#### Allgemeine Reaktionen der Alkohole.

Die Alkohole gleichen in Bezug auf die meisten chemischen Umwandlungen, welche sie erleiden, den Hydroxyden der Metalle und werden auch zuweilen als Hydrate bezeichnet, so heisst der Methylalkohol auch Methylhydrat. Jedoch besitzen die Alkohole nicht wie die Metallhydroxyde basische Eigenschaften.

1) Wie die Metallhydroxyde vereinigen sich die Alkohole mit allen Säuren unter Austritt von Wasser zu Verbindungen, welche den Salzen der Metalle an die Seite zu setzen sind, z. B.:  
 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  wie  $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Auch die Bezeichnung dieser Verbindungen ist ganz analog der der Salze; KCl heisst Chlorkalium oder Kaliumchlorid,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  heisst Chlormethyl oder Methylchlorid. In gleicher Weise wirken alle Säuren, z. B.:

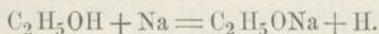


Die Verbindungen der Alkohole mit den Säuren nennt man zusammengesetzte Aether oder Ester, z. B. heisst

$\text{CH}_3\text{NO}_3$  auch Salpetersäure-Methylester;  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  Schwefelsäure-Methylester;  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$  Phosphorsäure-Methylester.

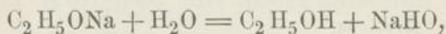
2) Wie die Metallhydroxyde können auch die Alkohole in Oxyde verwandelt werden. Ebenso wie  $\text{K.O.H}$  in  $\text{K.O.K}$  oder  $\text{K}_2\text{O}$  übergeführt werden kann, lässt sich aus  $\text{CH}_3.\text{O.H}$  in einfacher Reaktion  $\text{CH}_3.\text{O.CH}_3$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  Methyloxyd darstellen. Die aus den Alkoholen darstellbaren Oxyde heissen **Aether**. Das Methyloxyd wird deshalb Methyläther genannt. Aber ebenso wie beim Kaliumhydroxyd der Wasserstoff auch durch andere Metalle als Kalium ersetzt werden kann, so lässt sich in den Alkoholen der Wasserstoff des Hydroxyls auch durch irgend ein anderes Alkoholradikal austauschen, so z. B.  $\text{CH}_3.\text{OC}_2\text{H}_5$ . Solche Oxyde der Alkohole heissen **gemischte Aether**. (Die Alkoholradikale bezeichnet man mit dem kürzeren Wort „Alkyle“. Es lässt sich sogar der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls mit Leichtigkeit durch Kalium oder Natrium ersetzen und Verbindungen wie  $\text{CH}_3\text{OK}$ ,  $\text{CH}_3\text{ONa}$  erhalten, die Kalium-Methylat oder Natrium-Methylalkoholat,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  Kaliumäthylat etc. genannt werden.

Die **Kalium-** und **Natriumalkoholate** entstehen durch Auflösen von metallischem Kalium oder Natrium in irgend einem Alkohol. Die Lösung erfolgt unter starker Erwärmung unter Wasserstoffentwicklung, z. B.

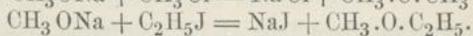
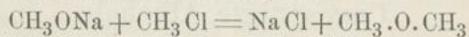


Sie sind weisse, feste, stark alkalisch reagierende, von dem noch unveränderten Alkohol durch Erhitzen zu befreiende, schwer in reinem Zustande gewinnbare Körper, welche mit Begierde Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft anziehen und sehr reaktionsfähig sind.

Durch Wasser werden sie sofort in Kalium- oder Natriumhydroxyd und den Alkohol zerlegt, z. B.



durch die Alkylchloride, -bromide, -jodide und durch alle Ester in die betreffenden Salze des Kaliums oder Natriums und in einen Aether verwandelt, z. B.



So können mit Leichtigkeit gemischte Aether bereitet werden.

## Darstellung der Alkohole.

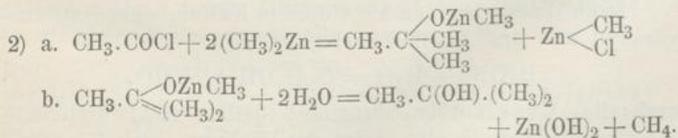
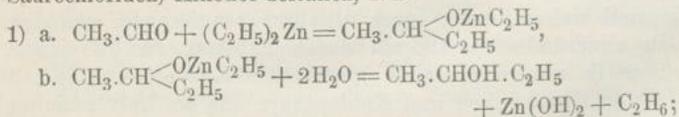
Alkohole können dargestellt werden:

1) Aus den Halogenalkylen durch Erwärmen mit Kalilauge, z. B.  $C_2H_5Br + KHO = C_2H_5OH + KBr$ . Da aber in den höheren Reihen und namentlich bei den sekundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Halogenverbindungen durch Kali- oder Natronlauge leicht Wasserabspaltung und Bildung von Olefinen eintritt, so ist es häufig zweckmässiger, die Halogenverbindungen mit feuchtem Silberoxyd oder mit Bleioxyd und Wasser zu erwärmen.

Ebenso wie die Halogenverbindungen verhalten sich die Ester der Alkohole namentlich mit den organischen Säuren, auch die sauren Ester der mehrbasischen Säuren, der „Estersäuren“, z. B.  $C_2H_5HSO_4 + 2KHO = K_2SO_4 + H_2O + C_2H_5OH$ .

2) Durch Reduktion aus den Aldehyden, Säurechloriden oder Säureanhydriden, Ketonen, und zwar erhält man durch Reduktion eines Aldehyds oder eines der genannten Säurederivate (die Säuren selbst lassen sich nicht reduzieren) einen primären Alkohol, durch Reduktion eines Ketons einen sekundären Alkohol.

3) Durch Einwirkung der Zinkalkyle, z. B.  $(CH_3)_2Zn$  auf Aldehyde und Säurechloride. Hierbei entstehen als Zwischenprodukte eigentümliche Zinkverbindungen, welche durch Wasser zu Zinkhydroxyd, Kohlenwasserstoff und einem sekundären (bei Anwendung von Aldehyden) oder tertiären (bei Anwendung von Säurechloriden) Alkohol zerfallen, z. B.



## Ungesättigte Alkohole.

Wie von den Paraffinen  $C_nH_{2n+2}$ , leiten sich auch von den Olefinen Alkohole ab.

A. Alkohole der Zusammensetzung  $C_nH_{2n-1}OH$ .

**Vinylalkohol**,  $CH_2=CHOH$ , ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in verdünnter ätherischer Lösung in einer Verbindung mit Quecksilberoxychlorid und als Aether bekannt. Er bildet sich durch langsame Oxydation des Aethers.

**Allylalkohol**,  $C_3H_6O$  oder  $CH_2=CH.CH_2OH$ , kommt unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes vor, findet sich daher im rohen Holzgeist und kann ausser aus dem Allyljodid auch durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf  $200^{\circ}$  dargestellt werden. Er ist eine farblose, eigentümlich und stechend riechende Flüssigkeit, welche bei  $97^{\circ}$  siedet, mischbar mit Wasser und brennbar ist. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumallylat auf,  $C_3H_5ONa$ , welches mit Jodallyl den Allyläther,  $C_3H_5.O C_3H_5$ , eine bei  $82^{\circ}$  siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, liefert.

Die höher zusammengesetzten ungesättigten Alkohole werden entweder aus ihren Aldehyden dargestellt, wie z. B. **Crotonylalkohol**,  $CH_3.CH=CH.CH_2OH$ , Siedepunkt  $120^{\circ}$  oder durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ketone, z. B. **Dimethylallylcarbinol**,  $CH_2=CH.CH_2.C(CH_3)_2OH$  (Siedepunkt  $120^{\circ}$ ).

Diejenigen ungesättigten Alkohole, welchen die Konstitution  $=CH(OH)$  oder  $=C(OH)-$  zukommen würde, lagern sich sofort um zu Aldehyden  $-CHO$  oder Ketonen  $-CO-$ , z. B.  $CH_3.CH=CHOH$  lagert sich um zu  $CH_3.CH_2.CHO$ ;  $CH_3.C(OH)=CH.CH_3$  lagert sich um zu  $CH_3.CO.CH_2.CH_3$ .

Alkohole,  $C_nH_{2n-3}(OH)$ , Acetylenalkohole.

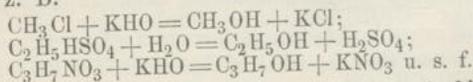
**Propargylalkohol**,  $C_3H_3OH=CH\equiv C.CH_2OH$ , eine bei  $114^{\circ}$  siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche ebenso wie Allylen mit ammoniakalischer Kupferchlorür- oder Silbernitratlösung explosive Niederschläge erzeugt. Aus diesem Alkohol können mit Leichtigkeit das Chlorid,  $C_3H_3Cl$  (Siedepunkt  $65^{\circ}$ ), das Bromid,  $C_3H_3Br$  (Siedepunkt  $90^{\circ}$ ), das Jodid,  $C_3H_3J$  (Siedepunkt  $115^{\circ}$ ) gewonnen werden.

## Ester der Alkohole mit anorganischen Säuren.

Die durch Vereinigung von Säuren mit Alkoholen unter Abspaltung von Wasser sich bildenden Verbindungen sind die Ester. Sie entsprechen den Metallsalzen und können aufgefasst werden als Verbindungen, bei welchen der Wasserstoff der Säuren durch Alkyl ersetzt ist. Wenn sämtlicher Wasserstoff einer Säure durch Alkyl vertreten ist, so ist der Ester eine neutrale, den Neutralsalzen entsprechende Substanz,

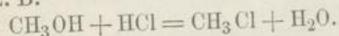
solche Ester heissen Neutralester. Wenn aber in einer mehrbasischen Säure nur ein Teil des Wasserstoffs durch Alkyl vertreten ist, so nennt man die Verbindung Estersäure; z. B.  $C_2H_5.HSO_4$ , Aethylschwefelsäure;  $C_3H_7.H_2PO_4$ , Propylphosphorsäure. Die Estersäuren können den noch unvertretenen Säurewasserstoff durch jegliches Metall austauschen lassen, es sind echte Säuren, und zwar sind diejenigen, welche ein derartiges Wasserstoffatom enthalten, einbasische Säuren, z. B.  $CH_3.HSO_4$ , Methylschwefelsäure,  $(C_2H_5)_2HPO_4$ , Diäthylphosphorsäure etc. Estersäuren wie  $CH_3H_2PO_4$ , bei denen zwei Säurewasserstoffatome unvertreten sind, sind zweibasische Säuren u. s. w. Die Alkylchloride, Bromide, Jodide sind echte Ester.

Alle Ester werden durch Kochen mit starken Basen, zum Teil schon durch Kochen mit Wasser zersetzt, indem sich das Salz der betreffenden Base und Alkohol bildet. Man nennt diesen chemischen Vorgang Verseifung. Die Estersäuren werden leicht schon durch Kochen mit Wasser zerlegt in Alkohol und Säuren, z. B.

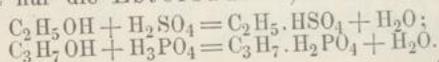


Die Neutralester können dargestellt werden:

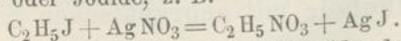
1) Durch Einwirkung der Säuren auf die Alkohole direkt, z. B.



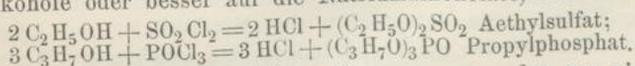
Mehrbasische Säuren erzeugen mit den Alkoholen zunächst nur die Estersäuren, z. B.



2) Durch Einwirkung der Silbersalze auf die Chloride, Bromide oder Jodide, z. B.



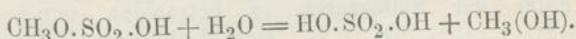
3) Durch Einwirkung der Chloride der Säuren auf die Alkohole oder besser auf die Natriumalkoholate, z. B.



Die Neutralester sind in Wasser wenig oder gar nicht lösliche, beim Erhitzen sich verflüchtigende Verbindungen. Die Estersäuren werden beim Erhitzen zersetzt.

**Alkylschwefelsäuren.** Setzt man zu einem Alkohol konzentrierte Schwefelsäure, so findet starke Erwärmung statt und es bildet sich sofort die betreffende Alkylschwefelsäure.

Die Alkylschwefelsäuren sind in reinem Zustande wenig gekannt, sind meist fest, leicht zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich und gehen beim Kochen mit Wasser wieder in Schwefelsäure und Alkohol über, z. B.



Sie sind starke einbasische Säuren. Ihre Salze sind leicht in Wasser löslich. Ihre Kalium- oder Bariumsalze werden sehr häufig statt der Chloride, Bromide oder Jodide der Alkohole angewendet, um anderweitige Derivate darzustellen, weil der Rest  $\text{SO}_4\text{H}$  leicht austauschbar ist, z. B.



**Schwefelsäureester** entstehen beim Erhitzen der Alkyljodide mit Silbersulfat  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und sind ölige, nur bei hoher Temperatur oder nicht ohne Zersetzung flüchtige Oele.

Methylsulfat,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , entsteht beim Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure und siedet bei  $188^\circ$ .

**Salpetersäureester** entstehen durch Einwirkung reiner konzentrierter Salpetersäure auf die Alkohole, wobei die Salpetersäure namentlich frei von Stickstoffdioxid sein muss. Sie explodieren bei schnellem Erhitzen.

Methylnitrat,  $\text{CH}_3\text{NO}_3$ , siedet bei  $66^\circ$ ; Aethylnitrat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , bei  $86^\circ$ , Propylnitrat,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ , bei  $110^\circ$ .

Die Ester der schwefligen und der salpetrigen Säure können zweierlei Art sein. Die schweflige Säure, wie sie in ihren Salzen auftritt, hat die Konstitution  $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$  (vergl. Anorg. Chem. S. 105), d. h. das eine der beiden H-Atome ist mit Sauerstoff, das andere mit Schwefel verbunden, folglich entstehen, wenn eins der beiden H durch Alkyl ersetzt wird, zwei voneinander sehr wesentlich verschiedene Verbindungen: z. B.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H}$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ . Beide sind einbasische Säuren, aber nur die erste der beiden Verbindungen ist eine Estersäure, da bei allen Estersäuren

das säurebildende Element (hier also der Schwefel) nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoffe des Alkyls vereinigt ist. Sie allein heisst Methylschweflige Säure. Die zweite ist keine Estersäure, da in ihr der Schwefel direkt mit dem Kohlenstoff des Alkyls verbunden ist. Man hat derartige Verbindungen **Sulfosäuren** genannt. Wir werden sie später kennen lernen. Die Neutralester der schwefligen Säure würden demnach als die Ester der Sulfosäuren zu betrachten sein, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$  Methylsulfosäure-Methylester. Aber man kann durch Einwirkung von Thionylechlorid,  $\text{SOCl}_2$ , auf die Alkohole Ester erhalten, welche sich von einer Säure,  $\text{SO}(\text{OH})_2$ , ableiten, z. B.  $\text{SOCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{HCl} + \text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Von diesen Neutralestern mögen erwähnt werden: Methylsulfit,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ , siedet bei  $121^\circ$ , Aethylsulfit,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$ , siedet bei  $161^\circ$ .

In ähnlicher Weise ist die Konstitution der salpetrigen Säure hinsichtlich deren Ester aufzufassen, entweder  $\text{HO}\cdot\text{NO}$  oder  $\text{H}\cdot\text{NO}_2$ . Die Salze der salpetrigen Säure leiten sich bald von der ersten, bald von der zweiten Form ab. So erhält man durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Methyljodid hauptsächlich die Verbindung  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{NO}$ , dagegen durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodmethyl die von der erwähnten völlig verschiedene Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2$ . Im ersten Falle ist das Alkyl mit dem Sauerstoff des  $\text{NO}_2$  vereinigt, es ist der Salpetrigsäureester des Methyls, im zweiten Falle ist das Alkyl mit dem Stickstoff verbunden, es heisst Nitromethan und soll später abgehandelt werden. Man nennt die Verbindungen  $\text{R}\cdot\text{NO}_2$  (wobei R irgend ein organisches Radikal bedeutet) **Nitroverbindungen**.

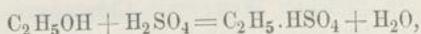
**Salpetrigsäure-Methylester, Methylnitrit**,  $\text{CH}_3\text{ONO}$ , durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylalkohol erhalten, ist ein bei  $-12^\circ$  sich kondensierendes Gas.

**Salpetrigsäure-Aethylester, Aethylnitrit**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ , durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol zu erhalten, ist eine farblose, bei  $16,5^\circ$  siedende, angenehm riechende, in 40 Teilen Wasser lösliche Flüssigkeit. (Durch Destillation von Alkohol mit Salpetrigsäure bereitet, ist der officinelle *Spiritus aetheris nitrosi* nichts anderes als eine Auflösung von Aethylnitrit in Alkohol.)

**Isomylnitrit**,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$ , welches zu medizinischen Zwecken Verwendung findet, wird durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in heissen Gärungs-Amylalkohol dargestellt und ist eine eigentümlich, nicht unangenehm riechende, bei  $97^\circ$  siedende, beim Aufbewahren allmählich sich zersetzende Flüssigkeit.

## Aether.

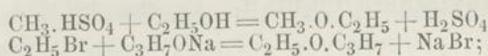
Die Aether oder Oxyde der Alkoholradikale entstehen aus den Alkoholen durch Abspaltung von Wasser, z. B.  $2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$ . Eine derartige Wasserabspaltung kann bewirkt werden 1) durch Erwärmen der Alkohole mit Wasser entziehenden Mitteln, namentlich mit Schwefelsäure (auch mit Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure). Die Reaktion verläuft in der Weise, dass sich zunächst eine Aetherschwefelsäure bildet, z. B.



welche beim Erhitzen mit dem etwas im Ueberschusse angewendeten Alkohol unter Rückbildung von Schwefelsäure zum Aether sich zersetzt, z. B.



2) können Aether dargestellt werden durch Einwirkung der Halogenverbindungen der Alkohole auf die Natriumalkoholate z. B.  $C_3H_7Cl + C_3H_7ONa = NaCl + C_3H_7.O.C_3H_7$ . Nach beiden Methoden lassen sich auch gemischte Aether herstellen, z. B.:



3) entstehen Aether durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Halogenverbindungen der Alkohole.

Die Aether sind neutrale, in Wasser wenig lösliche, bei den niedrigsten Gliedern gasförmige, sonst leicht flüchtige Flüssigkeiten. Sie sind im allgemeinen gegen Säuren und Alkalien recht beständig.

**Methyläther** oder Methyloxyd,  $(CH_3)_2O$ , entsteht durch Destillation von Methylalkohol mit vier Teilen Schwefelsäure und ist ein angenehm riechendes, leicht entzündliches, in Wasser leicht lösliches, bei  $-23^\circ$  sich verflüssigendes Gas.

**Aethyläther**, Aether, auch Schwefeläther genannt, *Aether sulfuricus*,  $C_4H_{10}O$  oder  $C_2H_5.O.C_2H_5$  Aethylöxyd.

Er wird durch Erhitzen einer Mischung von neun Teilen Schwefelsäure mit fünf Teilen Alkohol von 90 Proz. auf  $135^\circ$  bis  $140^\circ$  dargestellt. Der Apparat ist so eingerichtet, dass man kontinuierlich Alkohol zufließen lassen kann, weil bei dem Prozess die Schwefelsäure stets regeneriert wird.

Durch Waschen mit Wasser wird der überdestillierte Aether von mit übergerissenem Alkohol und durch gebrannten Kalk von Feuchtigkeit befreit. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Specifisches Gewicht bei  $0^{\circ} = 0,736$ . Er siedet bei  $35^{\circ}$ , ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Es ist mit Alkohol mischbar, löslich in 18 Theilen Wasser und löst seinerseits  $\frac{1}{36}$  seines Volums Wasser. Es bewirkt eingeatmet Trunkenheit, dann Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit; man wendet ihn deshalb in gleicher Weise wie Chloroform zur Hervorbringung von Unempfindlichkeit bei schmerzhaften Operationen an.

Chlor wirkt auf den Aether ein und substituirt Wasserstoff. Man erhält so: 1) Monochloräther,  $C_4H_9ClO = CH_3.CHCl.O.C_2H_5$ , farblose, bei  $97-98^{\circ}$  siedende Flüssigkeit; 2) Dichloräther,  $C_4H_8Cl_2O = CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ , bei ca.  $145^{\circ}$  siedende Flüssigkeit; 3) Tetrachloräther,  $C_4H_6Cl_4O = CCl_3.CHCl.O.C_2H_5$ , bei  $190^{\circ}$  siedendes Oel; 4) Perchloräther,  $C_4Cl_{10}O$ , bei  $69^{\circ}$  schmelzende Krystalle.

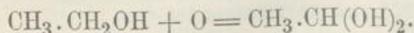
Mit Brom liefert der Aether eine leicht zersetzliche krystallisierende und bei  $22^{\circ}$  schmelzende Verbindung  $C_4H_{10}O.Br_3$ .

Lässt man methylschwefelsaures Kalium oder Jodmethyl und Natriumäthylat aufeinander wirken, so erhält man den Methyläthyläther,  $CH_3OC_2H_5$ , als eine bei  $11^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

Normalpropyläther,  $(C_3H_7)_2O$ , siedet bei  $86^{\circ}$ , Iso-propyläther bei  $62^{\circ}$ , Isoamyläther bei  $176^{\circ}$ .

### Aldehyde und Ketone.

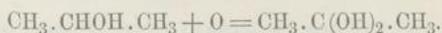
Wie oben S. 34 erwähnt ist, können die beiden Wasserstoffatome, welche bei den primären Alkoholen an demselben Kohlenstoffatom sich befinden, wie das OH, ihrerseits ebenfalls in OH übergeführt werden, d. h. die Alkohole können oxydiert werden. Das erste Oxydationsprodukt der Alkohole enthält 2 OH an einem Kohlenstoff, z. B.



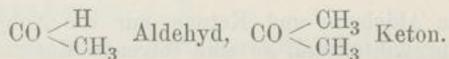
Solche Dihydroxyderivate, in denen beide OH an einem Kohlenstoff sich befinden, spalten sehr leicht Wasser ab und liefern die Aldehyde:  $CH_3.CH(OH)_2 = H_2O + CH_3.CHO$ . Die Aldehyde sind demnach die Anhydride der Dihydroxyderivate von der allgemeinen Formel  $R.CH(OH)_2$  und enthalten sämtlich die Gruppe  $\text{—CHO}$ . Sie können leicht

weiter oxydiert werden, (z. B.  $\text{CH}_3\text{.COH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{.COOH}$ ) und liefern hierbei Säuren der gleichen Kohlenstoffreihe.

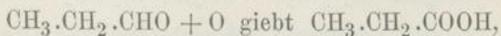
Bei den sekundären Alkoholen, welche neben dem OH an demselben Kohlenstoff nur noch ein H enthalten, kann dieses H in gleicher Weise zu OH oxydiert werden, wir gelangen zu Verbindungen, welche die Gruppe  $\text{C(OH)}_2$  enthalten, z. B.



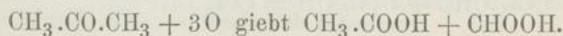
Diese Dihydroxylprodukte spalten ebenso leicht  $\text{H}_2\text{O}$  ab und gehen in Verbindungen über, in denen die charakteristische Gruppe CO mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist. Solche Verbindungen hat man **Ketone** genannt, z. B.  $\text{CH}_3\text{.CO.CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{.CO.C}_2\text{H}_5$  etc. Die Ketone unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, dass in den letzteren das CO stets einerseits mit H, andererseits mit einem kohlenstoffhaltigen Radikal, in den ersteren dagegen das CO stets mit zwei kohlenstoffhaltigen Radikalen verbunden ist, z. B.



Da die Ketone an demjenigen Kohlenstoff, welches mit dem Sauerstoff verbunden ist, kein H mehr besitzen, so können sie auch nicht bei der Oxydation eine Säure derselben Kohlenstoffreihe liefern, vielmehr sind sie weit schwieriger oxydierbar als die Aldehyde und liefern stets zwei Säuren niederer Kohlenstoffreihen. So liefert z. B. der Aldehyd  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  eine Säure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$



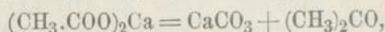
Dagegen liefert das Keton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  zwei Säuren,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  und  $\text{CH}_2\text{O}_2$



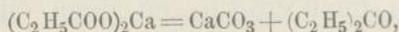
Die leichte Oxydierbarkeit und das Vermögen, eine Säure derselben Kohlenstoffreihe zu liefern, unterscheidet die Alkohole von den Ketonen, im übrigen verhalten sie sich in den meisten Reaktionen gleich.

Ihre Darstellung geschieht entweder durch Oxydation der primären und sekundären Alkohole (am besten mittels Chromsäure) oder durch Erhitzen der Calcium- oder Barium-

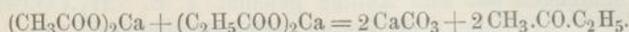
salze der organischen Säuren. Hierbei liefert im allgemeinen das Erhitzen („trockene Destillation“) des Salzes einer Säure für sich allein ein Keton, in welchem die beiden mit dem CO verbundenen Radikale untereinander gleich sind. So liefert essigsaures Calcium,  $(\text{CH}_3.\text{COO})_2\text{Ca}$ , Dimethylketon,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ :



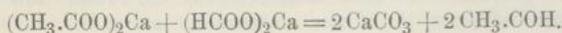
propionsaures Calcium,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$ , liefert Diäthylketon  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ :



dagegen erhält man bei der trockenen Destillation eines Gemenges der Salze zweier Säuren ein Keton mit zwei verschiedenen Radikalen, so z. B. liefert ein Gemisch von essigsaurem und propionsaurem Calcium Methyläthylketon,  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$ :

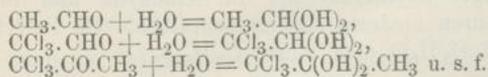


Nur wenn man ein Gemisch von Ameisensaurem Calcium,  $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ , mit dem Salze irgend einer anderen organischen Säure anwendet, erhält man einen Aldehyd, z. B.

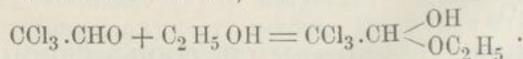


Da die Aldehyde und Ketone nur die Anhydride der Dihydroxylprodukte sind, so sind folgende Reaktionen leicht zu verstehen.

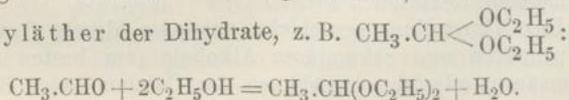
1) Viele Aldehyde und auch manche Ketone vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Wasser zu sog. Hydraten, welche bei höherer Temperatur wieder leicht das aufgenommene Wasser abspalten, z. B.



Noch leichter vereinigen sie sich mit Alkoholen zu sogenannten Alkoholaten, z. B.

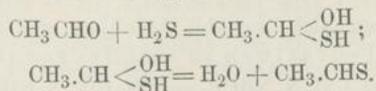


Bei höherer Temperatur, namentlich wenn schwach wasseranziehende Stoffe zugegen sind, z. B. Calciumchlorid, liefern die Aldehyde und ihre Alkoholate mit überschüssigen Alkoholen die sog. Acetale, das sind die Dialkyläther der Dihydrate, z. B.  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ :

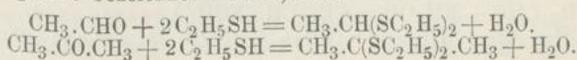


Die Ketone bilden keine Alkoholate und keine Acetale.

2) Mit Schwefelwasserstoff liefern Aldehyde und Ketone geschwefelte Verbindungen, indem zunächst  $H_2S$  sich anlagert, die so entstandene Verbindung aber leicht Wasser abspaltet, z. B.

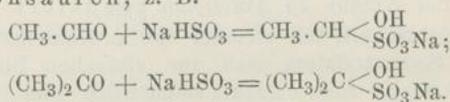


Mit geschwefelten Alkoholen (Mercaptanen) vereinigen sie sich zu geschwefelten Acetalen, welche bei den Aldehydderivaten als Mercaptale, bei den Ketonderivaten als Mercaptole bezeichnet werden, z. B.



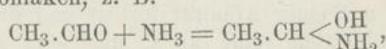
Auch hier bildet sich zuerst das geschwefelte Alkoholat, aus welchem dann unter Wasserabspaltung das geschwefelte Acetal entsteht.

3) Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich Aldehyde und Ketone zu meist schwer löslichen Salzen von Sulfonsäuren, z. B.

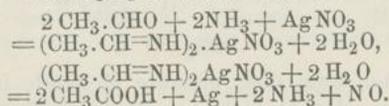


Man benutzt diese Verbindungen häufig zur Reindarstellung der Aldehyde und Ketone.

4) Mit Ammoniak vereinigen sich die Aldehyde zu Aldehydammoniaken, z. B.



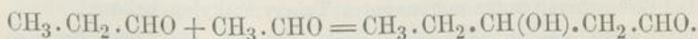
aus denen ohne tiefgreifendere Zersetzung  $H_2O$  meist nicht abgespalten werden kann. Ist jedoch gleichzeitig Silbernitrat zugegen, so entstehen Doppelverbindungen von Silbernitrat mit „Iminen“, welche sehr leicht unter Abscheidung von metallischem Silber in Form eines Spiegels sich zersetzen:



Die Erzeugung eines „Silberspiegels“ beim Erwärmen mit Silbernitrat und Ammoniak ist für die Aldehyde charakteristisch. Die Ketone liefern mit Ammoniak eigentümliche Kondensationsprodukte.



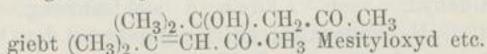
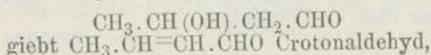
Man bezeichnet diese eigentümliche Vereinigung zweier Aldehyde als **Aldolkondensation**. Es können eine derartige Kondensation auch zwei verschiedene Aldehyde erleiden, z. B.



Aber auch zwei Ketone, sogar ein Aldehyd und ein Keton können sich in dieser Weise miteinander verbinden, z. B.

- 1)  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3,$
- 2)  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO},$
- 3)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3.$

Wie man sieht, entstehen bei diesen Reaktionen Verbindungen, welche zugleich Alkohol und Aldehyde bzw. Ketone sind. Diese Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie sehr leicht Wasser abspalten, indem das OH mit H eines benachbarten Kohlenstoffatoms sich vereinigt. Dadurch entstehen ungesättigte Aldehyde oder Ketone; z. B.



#### Aldehyde der Zusammensetzung $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}$ .

**Formaldehyd.** Leitet man die Dämpfe des Methylalkohols gemischt mit Luft über eine schwach erhitzte Rolle von Kupferdraht, so findet Erglühen des Kupferdrahtes statt, indem durch den Sauerstoff der Luft zunächst das Kupfer zu Kupferoxyd und durch dieses der Methylalkohol oxydiert wird. Beim Abkühlen der Dämpfe erhält man eine eigentümlich riechende Flüssigkeit, in welcher Methylaldehyd oder Formaldehyd, (Methanal) wahrscheinlich als Methylenhydrat  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  gelöst sich befindet. Diese Flüssigkeit liefert bei vorsichtigem Verdampfen einen festen, amorphen, in Wasser löslichen Körper von der Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{O}$ , Paraformaldehyd, aber von unbekannter Molekulargrösse, welcher in höherer Temperatur verdampft und im Dampfzustande die der Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  entsprechende Molekulargrösse besitzt, also der eigentliche Aldehyd der Methanreihe ist. Beim Erkalten verdichtet sich der Methylaldehyd zum grössten Teil wieder.

Der reine Aldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches in sehr niedriger Temperatur sich verdichtet, bei  $-21^\circ$  siedet und äusserst leicht geneigt ist, sich durch Polymerisation in eine weisse feste Masse zu verwandeln, welche krystallinisch in Wasser unlöslich ist, und **Trioxo-**

**methylen** oder **Metaformaldehyd** heisst. Es schmilzt bei  $171^{\circ}$ , verdampft in höherer Temperatur und liefert wieder zunächst den einfachen Formaldehyd. Ausserdem ist noch ein bei  $60^{\circ}$  schmelzendes sogenanntes Trioxymethylen bekannt.

Setzt man zu der ursprünglichen Lösung des Aldehyds, also des Methylenhydrats, Calciumhydroxyd oder Magnesiumhydroxyd, so findet eine Polymerisation des Aldehyds in der Weise statt, dass sechs Moleküle sich zu einem zusammenlagern, und man erhält verschiedene Verbindungen der Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$ , welche zu den Kohlenhydraten (s. später) gehören.

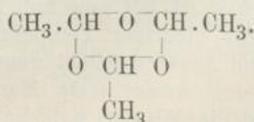
Die wässrige Lösung des Formaldehyds wirkt schon in sehr grosser Verdünnung fäulniswidrig, sodass der Formaldehyd als kräftiges Desinfektionsmittel benutzt werden kann.

**Methylal**,  $CH_2(OCH_3)_2$ , durch vorsichtige Oxydation des Methylalkohols mit Braunstein und Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Natriummethylat  $CH_3ONa$  auf Methylenjodid zu erhalten, ist eine angenehm riechende, bei  $42^{\circ}$  siedende, in drei Teilen Wasser lösliche Flüssigkeit.

**Acetaldehyd**, auch **Aldehyd** schlechtweg genannt, **Aethanal**,  $C_2H_4O$  oder  $CH_3.CHO$ , entsteht bei der Oxydation des Alkohols und ist eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit von 0,8 spezifischem Gewicht, die bei  $21^{\circ}$  siedet. Er ist mit Wasser und Alkohol unter Erwärmung mischbar, in Aether in allen Verhältnissen löslich. Er ist entzündlich. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt liefert er einen Silberspiegel. Durch Kalilauge wird er in ein gelbes sprödes Harz verwandelt.

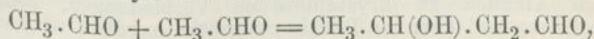
Leitet man in eine ätherische Lösung von Aldehyd Ammoniakgas, so bildet sich **Aldehydammoniak**,  $CH_3.CH(OH).NH_2$  oder  $C_2H_7NO$ , eine in Rhomboëdern krystallisierende, bei  $100^{\circ}$  destillierende Substanz, aus welcher durch Säuren wieder Aldehyd erzeugt wird.

Der Aldehyd polymerisiert sich in zwei Modifikationen, indem je drei Moleküle  $C_2H_4O$  zu einem Molekül  $C_6H_{12}O_3$  sich zusammenlagern. Wahrscheinlich haben beide Modifikationen die Konstitution



1) **Paraldehyd**, farblose, in der Winterkälte fest werdende, bei  $12^{\circ}$  schmelzende, bei  $125^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch. 2) **Metaldehyd**, lange, stark glänzende Nadeln, die bei  $115^{\circ}$  ohne zu schmelzen und unter teilweiser Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd sublimieren, beim Erhitzen auf dieselbe Temperatur in geschlossenem Rohre jedoch vollständig in den gewöhnlichen Aldehyd sich umwandeln.

Mit einer Spur Salzsäure versetzt, verbinden sich zwei Moleküle Aldehyd miteinander zu Aldol:



einer dicken Flüssigkeit, welche bei erhöhter Temperatur Wasser abspaltet und in Crotonaldehyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CHO}$ , übergeht.

**Acetal**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , entsteht mit dem Aldehyd zugleich bei der Oxydation des Alkohols und ist eine farblose, ätherisch riechende, bei  $104^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Es bildet sich auch leicht aus Aldehyd, wenn man denselben mit Alkohol und ein wenig Chlorcalcium oder Chlorzink versetzt und destilliert.

Vom Aldehyd leiten sich chlorierte Substitutionsprodukte ab: Monochloraldehyd, Dichloraldehyd, Trichloraldehyd oder Chloral. **Monochloraldehyd**,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO}$ , ist eine bei  $85^{\circ}$ , **Dichloraldehyd**,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHO}$ , eine bei  $90^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. Beide verwandeln sich beim Aufbewahren durch Polymerisation in feste Massen.

**Chloral**,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ , wird durch Einleiten von Chlor in 98prozentigen Alkohol und Zersetzen des entstandenen Produktes mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Durch die Einwirkung des Chlors geht der Alkohol zunächst in Aldehyd über:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2\text{HCl}$ , welcher dann weiter chloriert wird:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 3\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + 3\text{HCl}$ .

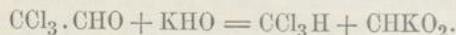
Das Chloral (auch Chloralanhydrid genannt) ist eine farblose, eigentümlich riechende, bei  $97^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die mit Begierde Wasser anzieht und beim Aufbewahren in eine feste, in Wasser völlig unlösliche Masse, **Meta-chloral**, sich verwandelt. Mischt man Chloral mit Wasser, so entsteht unter bedeutender Temperaturerhöhung

**Chloralhydrat**,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , eine in weissen Tafeln krystallisierende, bei  $57^{\circ}$  schmelzende

Verbindung, die bei der Destillation in Chloral und Wasser zerfällt. Es wird als schlafbringendes Mittel benutzt.

Mit Alkohol verbindet sich das Chloral gleichfalls und bildet das Chloralalkoholat,  $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)OC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , eine in langen Nadeln krystallisierende Verbindung.

Durch Alkalien wird das Chloral in Chloroform und Ameisensäure zersetzt:



Das Chloral verbindet sich als Aldehyd mit sauren schwefeligen Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, reduziert Silberlösung und kann zu Trichloressigsäure oxydiert werden.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich das Chloralanhydrid zu Chloralammoniak,  $\text{CCl}_3\text{.CH(OH).NH}_2$ , welches durch einen Ueberschuss von Chloralanhydrid ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  abspaltet und in Chloralimid,  $\text{CCl}_3\text{.CH=NH}$ , übergeht. Letzteres jedoch polymerisiert sich sofort und verwandelt sich in zwei feste Produkte,  $(\text{C}_2\text{HCl}_3\text{.NH})_3$ .

Durch Einwirkung von Brom auf Alkohol entsteht das Bromal,  $\text{CBr}_3\text{.CHO}$ , eine durchdringend riechende, bei  $172^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Alkalien zu Bromoform,  $\text{CBr}_3$ , und Ameisensäure zersetzt wird, mit Wasser sich zu Bromalhydrat verbindet und in chemischer Beziehung vollständig dem Chloral analog ist.

**Propionaldehyd**,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CHO}$ , durch Oxydation des Propylalkohols oder durch Destillation eines Salzes der Propionsäure mit einem Salz der Ameisensäure darstellbar, ist eine farblose, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit von erstickendem, aldehydartigem Geruch, siedet bei  $49^\circ$ , reduziert Silberlösung und oxydiert sich schon an der Luft zu Propionsäure.

**Butyraldehyd**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CHO}$ , siedet bei  $75^\circ$ ,

**Isobutyraldehyd**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{.CH.CHO}$ , siedet bei  $63^\circ$ ,

**Valeraldehyd**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CHO}$ , siedet bei  $103^\circ$ ,

**Isovaleraldehyd**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{.CH.CHO}$ , siedet bei  $92^\circ$ ,

**Methyläthylacetaldehyd**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  oder  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH.CHO}$ , siedet bei  $91^\circ$ ,

**Trimethylacetaldehyd**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{.C.CHO}$ , siedet bei  $74^\circ$ .

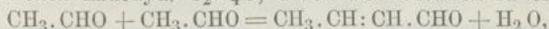
**Oenanthaldehyd**, Oenanthol,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ , durch Destillation von Ricinusöl zu erhalten, ist normaler Heptylaldehyd und siedet bei  $155^\circ$ . Hervorzuheben ist noch Trichlorbutyraldehyd, **Butylchloral**,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{.CHCl.CCl}_2\text{.CHO}$ , durch Einleiten von Chlor in Acetaldehyd zu erhalten, ist eine bei  $163^\circ$  siedende, dem Chloral ähnliche ätzende Flüssigkeit, welche mit

Wasser zu Butylchloralhydrat,  $C_4H_5Cl_3O.H_2O$ , (bei  $78^{\circ}$  schmelzende Blättchen), mit Blausäure zu Butylchloraleyanhydrin sich verbindet und durch Alkalien in Ameisensäure, Salzsäure und Dichlorpropylen,  $CH_3.CCl=CHCl$ , zerlegt wird.

Aldehyde der Zusammensetzung  $C_nH_{2n-2}O$ .

**Acrolein**, Acrol,  $C_3H_4O = CH_2=CH.CHO$ , der Aldehyd des Allylkohols, wird durch Erhitzen von Glycerin, das man zur Erleichterung der Reaktion mit glasiger Phosphorsäure oder primärem Kaliumsulfat versetzt, dargestellt. Das Glycerin spaltet dabei zwei Moleküle Wasser ab:  $C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O$ . Es ist eine höchst stechend riechende, die Schleimhäute stark angreifende, bei  $52^{\circ}$  siedende, schwer in Wasser lösliche Flüssigkeit. In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, verwandelt es sich allmählich durch Polymerisation in eine weisse flockige Substanz, Disacryl. Es vereinigt sich direkt mit Salzsäure zu sog. salzsaurem Acrolein,  $C_3H_4O.HCl$  oder  $CH_2Cl.CH_2.CHO$ , d. h.  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd. Ebenso vereinigt es sich mit Chlor und Brom zu Dichlor- bzw. Dibrompropionaldehyd. Kocht man es mit Silberoxyd, so entsteht ein Silberspiegel und zugleich das Silbersalz der Acrylsäure.

**Crotonaldehyd**,  $C_4H_6O$  oder  $CH_3.CH=CH.CHO$ , aus dem gewöhnlichen Aldehyd,  $C_2H_4O$ , durch Kondensation zu erhalten,



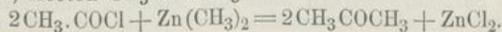
ist eine stechend riechende, bei  $105^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

Bei der Einwirkung von Chlor auf den gewöhnlichen Aldehyd entsteht Monochlorcrotonaldehyd,  $CH_3.CH:CCl.CHO$ , eine stechend riechende, bei  $149^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche leicht mit Chlor sich zu Butylchloral vereinigt.

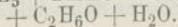
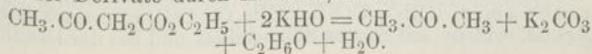
**Tiglinlaldehyd**,  $C_5H_8O = CH_3.CH=C(CH_3).CHO$ , durch Destillation aus Guajakharz und durch Kondensation eines Gemenges von Acetaldehyd und Propionaldehyd zu erhalten, siedet bei  $116^{\circ}$ .

### Ketone.

Der Name „Keton“ ist von dem ersten Glied der Klasse, dem Aceton (Dimethylketon) abgeleitet. Ausser den oben (S. 49) erwähnten Darstellungsmethoden entstehen Ketone auch durch Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkyle auf die Säurechloride; so giebt Zinkmethyl,  $(CH_3)_2Zn$ , und Acetylchlorid,  $CH_3.COCl$ , Aceton  $CH_3.CO.CH_3$ :

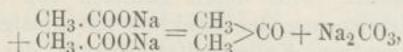


Ferner entstehen sie bei der Zersetzung des Acetessigesters und seiner Derivate durch Alkalien, z. B.

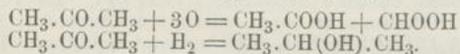


**Aceton**, Dimethylketon,  $C_3H_6O$  oder  $CH_3.CO.CH_3$ , entsteht bei der trockenen Destillation des Zuckers, der Weinsäure etc. und bildet einen Bestandteil der Destillationsprodukte des Holzes, ist daher im rohen Holzgeist enthalten.

Es wird durch trockene Destillation essigsaurer Salze dargestellt:



und ist eine wasserhelle, eigentümlich riechende, bei  $56^\circ$  siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) über, durch Reduktion (mit Natriumamalgam in wässriger Lösung) in Isopropylalkohol:



Es verbindet sich mit sauren schwefeligen Alkalien zu krystallisierenden Verbindungen.

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

**Monochloraceton**,  $C_3H_5ClO$ , farblose, zu Thränen reizende, bei  $119^\circ$  siedende Flüssigkeit. **Dichloraceton**,  $CHCl_2.CO.CH_3$ , siedet bei  $120^\circ$ . Die ihr isomere Verbindung, symmetrisches Dichloraceton,  $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ , bildet farblose Krystalle, schmilzt bei  $43^\circ$  und siedet bei  $172-174^\circ$ . **Trichloraceton**,  $CCl_3.CO.CH_3$ , siedet bei  $170-172^\circ$ . **Pentachloraceton**,  $C_3HCl_5O$ , siedet bei  $190^\circ$ . **Perchloraceton**,  $C_3Cl_6O$ , siedet bei  $200^\circ$ .

Die höher gechlorten Acetone, Trichloraceton etc., vereinigen sich mit Wasser zu krystallisierenden Hydraten, gleichen demnach in dieser Beziehung dem Chloral.

Durch gasförmige Salzsäure oder konzentrierte Schwefelsäure wird das Aceton kondensiert zu

**Mesityloxyd**,  $C_9H_{10}O$  oder  $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3$ , farblose, bei  $130^\circ$  siedende Flüssigkeit;

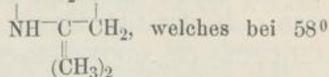
**Phoron**,  $C_9H_{14}O = (CH_3)_2.C=CH.CO.CH=C.(CH_3)_2$  (bei  $28^\circ$  schmelzend und bei  $196^\circ$  siedend); und **Mesitylen**,  $C_9H_{12}$ , welchem wir bei den sog. aromatischen Verbindungen gegenüben werden.

Wie Salzsäure wirken auch die Alkalien kondensierend auf das Aceton ein. Das Ammoniak bewirkt hierbei gleichzeitig den Austausch von Hydroxyl gegen die Amidogruppe.

Bei der Einwirkung von Ammoniak bilden sich hauptsächlich **Diacetonamin**,  $(CH_3)_2.C(NH_2).CH_3.CO.CH_3$ , eine stark basische Flüssigkeit, welche mit Säuren Salze bildet und bei der Destillation

zum grössten Teil in Ammoniak und Mesityloxyd zerfällt, und

**Triacetonamin**,  $C_9H_{17}NO = (CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CO$



schmilzt.

Durch salpetrige Säure wird das Aceton in Isonitrosoaceton,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH=N \cdot OH$ , (bei  $65^\circ$  schmelzende Blättchen) übergeführt, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Brenztraubensäurealdehyd,  $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$ , übergeht. Aehnlich dem Aceton verhalten sich die anderen Ketone.

Methyläthylketon,  $C_4H_8O = CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , Siedepunkt  $81^\circ$ ,

Diäthylketon,  $C_5H_{10}O = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , Siedepunkt  $103^\circ$ ,

Methylpropylketon,  $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$ , Siedepunkt  $101^\circ$ ,

Methylisopropylketon,  $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ ,  
Siedepunkt  $96^\circ$ ,

Pinakolin,  $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ , Siedepunkt  $106^\circ$ ,

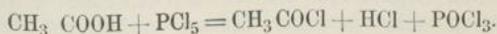
Dipropylketon,  $C_7H_{14}O = C_3H_7 \cdot CO \cdot C_3H_7$ , Siedepunkt  $144^\circ$  etc.

### Säuren.

Wie oben, S. 40, auseinandergesetzt ist, sind die Verbindungen, welche die Carboxylgruppe  $COOH$  enthalten, Säuren, weil sie mit allen Basen sich zu Salzen vereinigen. Sie gleichen in ihren Eigenschaften völlig den anorganischen Säuren und werden zum Unterschiede von diesen organische Säuren oder Carbonsäuren genannt. Da es lediglich der Wasserstoff der Carboxylgruppe ist, welcher bei der Salzbildung durch Metall ersetzt wird, so sind diejenigen Säuren, welche die Carboxylgruppe nur einmal besitzen, einbasisch, z. B.  $CH_3 \cdot CO_2H$ , diejenigen dagegen, welche die Carboxylgruppe zweimal enthalten, zweibasisch, z. B.  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , diejenigen, welche drei Carboxylgruppen enthalten, dreibasisch u. s. f.

Aber ihr Carboxylwasserstoff kann nicht nur durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch Alkyle, es entstehen alsdann die zusammengesetzten Aether oder Ester mit den gleichen Klasseneigenschaften, wie die Ester, welche wir bereits kennen gelernt haben.

Die Säuren können ferner, indem man sie mit Phosphor-pentachlorid erwärmt, ihr  $OH$  durch  $Cl$  ersetzen und bilden so die **Säurechloride**; (z. B.  $CH_3 \cdot COCl$  Acetylchlorid)



Sie können 2) unter Abspaltung von Wasser in ihre Oxyde, welche **Anhydride** genannt werden, übergehen, wenn man z. B. ihre Chloride mit einem Salz zusammenbringt, z. B.

$$\text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{NaCl} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \text{ (Essigsäureanhydrid),}$$

$$\text{CH}_3\text{COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} = \text{NaCl} + \left. \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CO} \end{array} \right\} \text{O} \text{ (Essig-propion-} \\ \text{säureanhydrid).}$$

Es giebt also ebenso „gemischte“ Anhydride, wie es gemischte Aether giebt.

Die Salze aller organischen Säuren zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von kohlensaurem Salz. Hierbei entstehen je nach der Natur der Säure verschiedenartige Produkte. So haben wir oben S. 50 erfahren, dass man Aldehyde und Ketone mit Hilfe dieser Reaktion bereitet.

### Einbasische Säuren.

Die einbasischen Säuren, welche sich von den gesättigten Alkoholen ableiten, sind in den niederen Kohlenstoffreihen unzersetzt siedende Flüssigkeiten; in den höheren Kohlenstoffreihen feste, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether lösliche Verbindungen, welche auf Papier und Leinwand einen Fettfleck erzeugen, nur in stark luftverdünntem Raume ohne Zersetzung destilliert werden können, und da sie meist aus den Fetten bereitet werden, **Fettsäuren** heissen. Es darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Gruppe  $\text{COOH}$  durch Wasserabspaltung aus  $\text{C(OH)}_3$  entstanden ist. Daher kommt es, dass die Säuren in der Kälte mit  $\text{H}_2\text{O}$  sich vereinigen, welches immer, wenn auch zuweilen nur schwer, durch Erwärmen zu entfernen ist. Aber wenn auch die Verbindungen, welche die Gruppe  $\text{C(OH)}_3$  enthalten, nicht beständig sind, so sind doch die Ester dieser Verbindungen, z. B.  $\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_3$  beständig und heissen **Orthosäureester**.  $\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_3$  heisst Orthoameisensäureester.

**Ameisensäure**, Methansäure,  $\text{CHO(OH)}$  oder  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (*Acidum formicicum*), kommt in den Ameisen, in manchen Fichtennadeln, in den Brennesseln etc. vor, und ist ein Produkt der Zersetzung von Zucker, Stärkemehl, Gummi etc. Im tierischen Organismus ist sie im Schweiß, im Blute und im Harn in sehr geringer Menge enthalten. Sie entsteht

durch Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Jodoform mittels Kaliumhydroxyds, ferner aus Cyanwasserstoffsäure durch Einwirkung starker Säuren und wird aus Kohlenoxyd und Kaliumhydroxyd ( $\text{CO} + \text{KOH} = \text{HCO}_2\text{K}$ ) oder durch Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin dargestellt. Die Oxalsäure,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , zerfällt hierbei in Kohlensäure und Ameisensäure,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$ .

Sie ist eine farblose, stechend riechende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, die auf der Haut Blasen erzeugt, erstarrt bei  $1^\circ$  zu glänzenden Krystallen, schmilzt dann bei  $8,6^\circ$ , siedet bei  $99^\circ$ , ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich und ist als Dampf brennbar. Durch das Bestreben sich höher, d. h. zu Kohlensäure zu oxydieren, entzieht sie leicht reduzierbaren Stoffen den Sauerstoff, wirkt also reduzierend:  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . So reduziert sie z. B. Silber- und Quecksilbersalzlösungen. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt:  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Ihr Kalium- oder Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Natriumhydrat sehr reinen Wasserstoff  $\text{HCO}_2\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2$ . Ihr Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit den Calciumsalzen anderer Säuren die Aldehyde.

Mit Wasser bildet sie ein bei ca.  $106^\circ$  unter Zersetzung siedendes Hydrat,  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}(\text{OH})_3$ , Orthoameisensäure.

Der Ameisenspiritus, *Spiritus formicarum*, ist eine Auflösung von vier Teilen Ameisensäure in 96 Teilen verdünnten Spiritus.

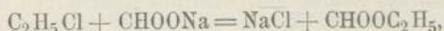
Als Salze der Ameisensäure erwähnen wir das Natriumsalz,  $\text{HCO}_2\text{Na}$  oder  $\text{CHNaO}_2$ , das Ammoniumsalz,  $\text{HCO}_2(\text{NH}_4)$  oder  $\text{CH}(\text{NH}_4)\text{O}_2$ , welches bei raschem Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure (s. später) und Wasser zerfällt,  $\text{CH}(\text{NH}_4)\text{O}_2 = \text{CHN} + 2\text{H}_2\text{O}$ , und namentlich das in schönen Nadeln krystallisierende und ziemlich schwer lösliche Bleisalz  $(\text{HCO}_2)_2\text{Pb}$ , welches zur Erkennung der Ameisensäure dient.

Die Ester der Ameisensäure, durch Erhitzen von ameisen-saurem Natrium mit Halogenalkylen oder mit alkylschwefelsaurem Kalium darstellbar, sind angenehm riechende Flüssigkeiten, die langsam schon durch Wasser, schnell durch Alkalien in Ameisensäure und Alkohol zerlegt werden.

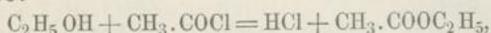
Ameisensäure-Methylester,  $\text{HCO}.\text{OCH}_3$ , Siedepunkt  $33^\circ$ ,  
 Ameisensäure-Aethylester,  $\text{HCO}.\text{OC}_2\text{H}_5$ , Siedepunkt  $55^\circ$ ,  
 Ameisensäure-Propylester,  $\text{HCO}.\text{OC}_3\text{H}_7$ , Siedepunkt  $81^\circ$ ,  
 Ameisensäure-Allylester,  $\text{HCO}.\text{OC}_3\text{H}_5$ , Siedepunkt  $82^\circ$ .

Im allgemeinen entstehen die Ester der organischen Säuren sehr leicht

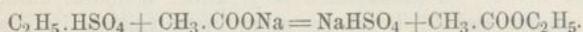
1) durch Einwirkung der Alkylhalogene auf die Salze der Säuren:



2) durch Einwirkung der Alkohole auf die Säurechloride:

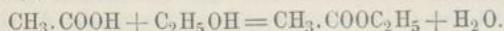


3) durch Einwirkung der Alkylschwefelsäuren auf die Salze der Säuren:



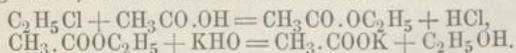
Meist braucht man die Alkylschwefelsäure (oder deren Salze) nicht vorher rein darzustellen, sondern es genügt, den Alkohol mit Schwefelsäure und dem Salze der betreffenden Säure zu vermischen und das Gemisch der Destillation zu unterwerfen.

4) durch Erwärmen eines Gemenges von Alkohol und Säure, in welches man etwas Salzsäuregas eingeleitet hat oder zu welchem man etwas Schwefelsäure hinzugefügt hat, um die Bildung von  $H_2O$ , welches bei der Reaktion entsteht, zu befördern:

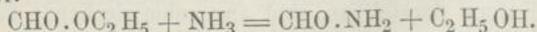


Andererseits werden die Ester durch Kochen mit Wasser oder mit Basen leicht verseift.

Die Leichtigkeit, mit welcher aus einem Alkylhalogen und einem Salze einer organischen Säure der Ester sich bildet, und die Leichtigkeit, mit welcher dieser durch Kochen mit Alkalien den entsprechenden Alkohol liefert, giebt eine vortreffliche Methode an die Hand, um aus einem Chlorid oder Bromid etc. den Alkohol darzustellen. Man digeriert das Chlorid etc. mit Natriumacetat oder Silberacetat und erhält den Essigester, welcher mit Kalilauge gekocht, den Alkohol liefert. Z. B.



Ammoniak zersetzt die Ester zu Säureamiden und Alkohol:



Hydrazin zersetzt sie zu Hydraziden, Hydroxylamin zu Hydroxamsäuren, bei denen das  $NH_2$  der Säureamide durch  $NHNH_2$  oder durch  $NH(OH)$  ausgetauscht ist.

Die Ester der organischen Säuren sind meist in Wasser unlösliche, neutrale, angenehm riechende Flüssigkeiten, die wegen ihres fruchtähnlichen Geruches als „Fruchtessenzen“ Verwendung finden. Durch Vermischen verschiedener Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche nachahmen.

**Orthoameisensäureester.** Erwärmt man Chloroform mit einem Natriumalkoholat oder Formimidoäther mit einem Alkohol, so erhält man die Orthoameisensäureester; in letzterem Falle kann man auch gemischte Orthoameisensäureester erhalten, z. B.  $\text{CHCl}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} = 3\text{KCl} + \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ;  $\text{CH}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl} + 2\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot (\text{OCH}_3)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Durch Alkalien werden sie zu ameisen-sauren Salzen verseift.

Orthoameisensäure-Methylester,  $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$ , siedet bei  $102^\circ$ .

Orthoameisensäure-Aethylester,  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , siedet bei  $146^\circ$ .

**Essigsäure, *Acidum aceticum*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .** Wie der Aethylalkohol der wichtigste aller Alkohole ist, so ist die Essigsäure die wichtigste aller organischen Säuren. Sie findet sich in manchen Pflanzensäften (als Kali- und Kalksalz), in den Drüsen-säften etc., entsteht durch Oxydation des Alkohols und des Aldehyds, durch Destillation des Holzes, ferner durch Behandlung des Cyanmethyls (Acetonitril) mit Kalilauge:  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{KHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOK} + \text{NH}_3$ .

Im Grossen wird sie dargestellt:

1) Aus Alkohol durch Gärung. Man lässt 8–10prozentigen Weingeist über mit Essig angefeuchtete Buchenholzspäne, welche in grossen Fässern eingepresst sich befinden, und an denen ein eigentümlicher, durch Aussaat dahin verpflanzter Pilz (Essigpilz, *Mycoderma aceti*) vegetiert, langsam tropfen und durch die Späne rieseln, wobei er der oxydierenden Wirkung der Luft einen grossen Raum darbietet. Die Fässer haben nahe am untern und am obern Boden, welcher siebartig durchbohrt ist, je eine Reihe von Löchern, um der atmosphärischen Luft den Durchzug zu gestatten. Die Temperatur in den Räumen, in welchen die Essig bildenden Fässer (Essigbilder) stehen, wird auf  $24\text{--}30^\circ$  erhalten. Man lässt den Alkohol zur vollständigen Oxydation mehrmals die Fässer passieren.

2) Aus Holz durch trockene Destillation, Holzessig, *Acetum pyrolignosum*. Holz wird in Cylindern zur Rotglut erhitzt. Es entstehen gasförmige (Leuchtgas, Holzgas), wässrige und teerige Produkte. Die wässrigen Produkte enthalten neben anderen Bestandteilen Essigsäure, Methylalkohol, Allylalkohol, Aceton; sie werden mit Kalk gesättigt, zur Trockene destilliert, der Destillationsrückstand (essigsaurer Kalk) wird mit Schwefelsäure zersetzt und die frei gewordene Essigsäure abdestilliert.

Ausserdem wird sie noch aus Wein (Weinessig) und verschiedenen Obstsorten (Obstessig) dargestellt.

Die wasserfreie Essigsäure, Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*, ist bei niedriger Temperatur fest und schmilzt bei  $17^\circ$ .

Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie eine farblose, stechend riechende, auf der Haut Blasen erzeugende Flüssigkeit, die bei  $118^{\circ}$  siedet, das spezifische Gewicht 1,0553 besitzt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, stark sauer reagiert und Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Sie ist einbasisch und bildet Salze und Ester.

Mit Wasser verbindet sich die Essigsäure zu Orthoessigsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2$ , welche das spezifische Gewicht 1,0751 besitzt.

**Kaliumacetat**,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$ , durch Auflösen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in Essigsäure erhalten, ist ein weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver. Seine Lösung in konzentrierter Essigsäure scheidet beim Verdunsten ein saures Salz,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei  $148^{\circ}$  schmelzen und bei  $200^{\circ}$  in neutrales Salz und Essigsäure zerfallen.

**Natriumacetat**,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat in Essigsäure bis zur Neutralisation erhalten, krystallisiert in an der Luft verwitternden Prismen, die bei  $77^{\circ}$  schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch wieder fest werden. Das wasserfreie Natriumacetat schmilzt bei  $319^{\circ}$ .

**Zinkacetat**,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Zinkcarbonat in Essigsäure erhalten, bildet farblose, rhombische, fettig anzufühlende Krystalle, die nach Essigsäure riechen. Leicht in Wasser löslich.

**Bleiacetat, Bleizucker**,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten, ist in  $1\frac{1}{2}$  Teilen Wasser löslich. Es besitzt einen süsslichen, hinterher widerlich metallischen Geschmack, schmilzt bei  $75^{\circ}$ , verliert bei  $100^{\circ}$  sein Krystallwasser und wird fest, um erst bei  $280^{\circ}$  wieder zu schmelzen. Es verwittert an der Luft, indem es sowohl einen Teil seines Krystallwassers als auch etwas Essigsäure verliert, weshalb es ein wenig nach Essigsäure riecht. Es ist ein starkes Gift. In Bleiacetatlösung lösen sich noch zwei Moleküle Bleioxyd auf, und man erhält eine Verbindung:  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb} + 2 \text{PbO}$ , Bleiessig, *Plumbum subaceticum* genannt, ebenfalls in Wasser löslich.

**Kupferacetat**,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhalten, bildet dunkelgrüne, prismatische, ekelhaft schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser löslich sind. Der gewöhnliche Grünspan, *Aerugo*, entspricht in seiner Zusammensetzung dem Bleiessig.

**Silberacetat**,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ , wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn Silbernitrat und Natriumacetat in konzentrierteren Lösungen zusammengebracht werden. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, aus welchem es in langen, biegsamen Nadeln krystallisiert.

**Essigsäure-Aethylester, Essigäther, Aether aceticus:**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , durch Destillation von mit

Schwefelsäure versetztem Alkohol mit Natriumacetat erhalten, ist eine farblose, erfrischend riechende, bei 73° siedende, leicht brennbare Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether mischbar ist und sich in 17 Teilen Wasser löst. Er besitzt einen brennenden Geschmack. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich allmählich in Essigsäure und Alkohol.

Metallisches Natrium wirkt auf den Essigäther in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung substituierend ein. Neben Natriumalkoholat entsteht die Natriumverbindung des Acetessigäthers (s. später).

**Essigsäure-Methylester.**  $C_2H_3O.OCH_3$ , kommt im rohen Holzgeist vor und ist eine bei 55° siedende Flüssigkeit.

**Essigsäure-Propylester,**  $C_2H_3O.OCH_2CH_2CH_3$ , siedet bei 101°.

**Essigsäure-Isopropylester,**  $C_2H_3O.OCH(CH_3)_2$ , siedet bei 91°.

**Essigsäure-Butylester,**  $C_2H_3O.OCH_2CH_2CH_2CH_3$ , siedet bei 124°.

**Essigsäure-Isobutylester,**  $C_2H_3O.OCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ , siedet bei 116°.

**Essigsäure Norm. Amylester,**  $C_2H_3O.OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ , siedet bei 148°.

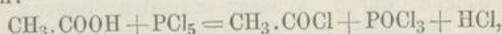
**Essigsäure-Isoamylolester,**  $C_2H_3O.OCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ , siedet bei 140°.

In verdünnter alkoholischer Lösung besitzt er den Geruch nach Birnen und wird deshalb als Birnöl verwendet.

In der Natur kommen vor Essigsäure-Hexylester und Essigsäure-Octylester (Herakleumöl).

**Orthoessigester,**  $CH_3.C(OC_2H_5)_3$ , aus  $CH_3.CCl_3$  und Natriumalkoholat dargestellt, siedet bei 152°.

**Acetylchlorid,**  $CH_3.COCl$ , entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Essigsäure oder ein Salz derselben:



und ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 55° siedende, stechend riechende und an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit.

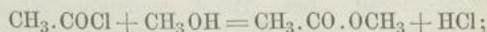
Die Säurechloride sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche sehr leicht ihr Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschen. Sie werden alle schon in der Kälte:

1) durch Wasser zersetzt, indem die Säure regeneriert wird,

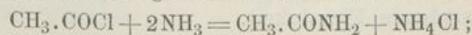


Schon die Feuchtigkeit der Luft zersetzt sie allmählich.

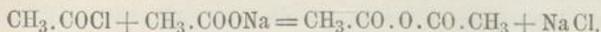
2) Durch Alkohole werden sie in die Ester übergeführt:



3) Ammoniak erzeugt sofort aus ihnen das Säureamid:

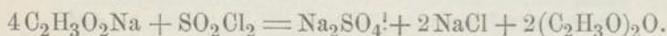


4) mit den Salzen der organischen Säuren liefern sie die Anhydride:



In gleicher Weise wie das Acetylchlorid können das Acetylbromid (bei 81° siedende Flüssigkeit) und das Acetyljodid,  $\text{CH}_3.\text{COJ}$ , (bei 108° siedende Flüssigkeit) dargestellt werden.

Wird Acetylchlorid mit Natriumacetat zusammen destilliert, so bildet sich Chlornatrium und das Anhydrid der Essigsäure,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$ . In grossem Massstabe stellt man das Anhydrid entweder durch Einwirkung von Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , auf essigsäures Natrium dar, oder auch indem man gleichzeitig Schwefligsäureanhydrid und Chlor (wodurch sich  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bildet) über Natriumacetat leitet:



Essigsäureanhydrid,  $\begin{matrix} \text{CH}_3.\text{CO} \\ \text{CH}_3.\text{CO} \end{matrix} > \text{O}$ , farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 138° siedet und durch Wasser, in dem sie anfangs untersinkt, allmählich zu Essigsäure zersetzt wird.

Die Säureanhydride der höheren Kohlenstoffreihen können auch durch Erhitzen der Säuren mit Acetylchlorid dargestellt werden.

Sie sind neutrale, hochsiedende Flüssigkeiten oder feste Körper, welche durch Wasser zu den Säuren zersetzt werden, mit Alkoholen die Ester, mit Ammoniak die Säureamide neben Ammoniaksalz liefern.

Leitet man Chlor in Essigsäure, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt; man erhält so:

1) **Monochloressigsäure**,  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOH}$ , eine krystallinische, bei 62° schmelzende, zertliessende Masse, die bei 187° siedet und ihr Chlor gegen andere einwertige Atomgruppen leicht auszutauschen imstande ist. Durch Kochen mit Wasser geht sie in Glycolsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}_2\text{H}$ , über.

2) **Dichloressigsäure**,  $\text{CHCl}_2.\text{COOH}$ , eine leicht schmelzbare, krystallinische, bei 191° siedende Masse. Ihr Aethyl ester entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat und ist eine bei 156° siedende Flüssigkeit.

3) **Trichloressigsäure**,  $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ , (auch durch Oxydation des Chlorals zu erhalten). Eine krystallinische, zerfließliche, bei  $52^\circ$  schmelzende Masse, die bei  $195^\circ$  siedet. Durch Kalilauge wird sie in Chloroform und Kaliumcarbonat zersetzt:  $\text{CCl}_3\text{.COOH} + 2 \text{KHO} = \text{CCl}_3\text{H} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

In analoger Weise sind Mono-, Di- und Tribromessigsäure, Mono- und Dijodessigsäure erhalten worden. Aus Chloressigsäure und Cyankalium ist die Cyanessigsäure,  $\text{CH}_2(\text{CN})\text{.CO}_2\text{H}$ , (Schp.  $65^\circ$ ) dargestellt worden. Schwefelsäureanhydrid verwandelt die Essigsäure in Sulfonessigsäure,  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{.COOH}$ , eine krystallisierende, leicht lösliche, zweibasische Säure.

Die homologen Säuren der Essigsäure sind hier zunächst der Uebersicht halber in einer Tabelle vereinigt:

Propionsäure,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ , Siedepunkt  $141^\circ$ ,

Buttersäuren,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ :

- |                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| 1) Normalbuttersäure | Siedepunkt $163^\circ$ , |
| 2) Isobuttersäure    | Siedepunkt $154^\circ$ . |

Valeriansäuren,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ :

- |                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| 1) Normalvaleriansäure    | Siedepunkt $185^\circ$ , |
| 2) Isovaleriansäure       | Siedepunkt $175^\circ$ , |
| 3) Methyläthyllessigsäure | Siedepunkt $177^\circ$ , |
| 4) Trimethyllessigsäure   | Siedepunkt $164^\circ$ . |

Capronsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ :

- |                               |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1) Normalcapronsäure          | Siedepunkt $205^\circ$ , |
| 2) Isobutyllessigsäure        | Siedepunkt $200^\circ$ , |
| 3) Sek. Butyllessigsäure      | Siedepunkt $197^\circ$ , |
| 4) Diäthyllessigsäure         | Siedepunkt $190^\circ$ , |
| 5) Methylpropyllessigsäure    | Siedepunkt $193^\circ$ , |
| 6) Methylisopropyllessigsäure | Siedepunkt $191^\circ$ , |
| 7) Dimethyläthyllessigsäure   | Siedepunkt $187^\circ$ . |

**Propionsäure**,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COOH}$ , kann durch Oxydation des normalen Propylalkohols erhalten werden, entsteht auch durch Kochen von Cyanäthyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  mit Kaliumhydroxyd und ist eine bei  $140^\circ$  destillierende Flüssigkeit von scharfem, dem der Essigsäure ähnlichem Geruch. Sie ist mit Wasser mischbar, lässt sich aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser daraus abscheiden und schwimmt als ein Oel darauf. Daher ist ihr Name (erste fette Säure) abgeleitet und auf die anderen Verbindungen dieser Reihe übertragen worden.

Bei der grossen Zahl von isomeren gechlorten bezw. gebromten Propionsäuren hat man diejenigen, welche das Chlor oder Brom an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom besitzen, als  $\alpha$ -Verbindungen, diejenigen, welche die substituierenden Elemente an dem ersten Kohlenstoffatom enthalten, als  $\beta$ -Verbindungen bezeichnet; z. B.  $\text{CH}_3\text{.CHCl.CO}_2\text{H}$   $\alpha$ -Chlorpropionsäure,  $\text{CH}_2\text{Br.CO}_2\text{H}$   $\beta$ -Brompropionsäure;  $\text{CH}_3\text{.CBr}_2\text{.CO}_2\text{H}$   $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure;  $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CO}_2\text{H}$   $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure etc.

**Buttersäure**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ , kommt neben anderen Säuren als Glycerinester (Butyrin) in der Butter vor, ferner im Schweiss, in der Flüssigkeit der Muskeln und im Johannisbrot. Sie entsteht durch Oxydation des normalen Butylalkohols, ferner bei der Fäulnisgärung sehr vieler Verbindungen: des Zuckers, der Stärke, der Milchsäure, der Eiweissstoffe etc. und findet sich daher im Sauerkraut, in den sauren Gurken u. s. w. Sie ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend und bei  $163,5^\circ$  siedend. Wenn sie eine Spur Ammoniak enthält, wird ihr Geruch widerlich schweissartig. Sie ist mit Wasser mischbar, wird aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser abgeschieden. Ihre Salze krystallisieren.

Mit essigsauren Salzen bildet sie Doppelverbindungen, in denen 1 Molekül buttersaures Salz mit 1 Molekül essigsauren Salzes vereinigt ist.

Buttersäure-Aethylester,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{.C}_2\text{H}_5$  (Siedep.  $121^\circ$ ) und Isoamylester,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{.C}_5\text{H}_{11}$  (Siedepunkt  $178^\circ$ ), werden im Grossen dargestellt (zur Bereitung von Rum- und Birnessenz).

**Isobuttersäure**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{.CH.CO}_2\text{H}$ , entsteht durch Oxydation des Isobutylalkohols und durch Kochen des Isopropyleyanids mit Kalilauge, ist in ihren Eigenschaften der Buttersäure ähnlich, siedet aber schon bei  $154^\circ$ . Ihr Kalksalz und ihr Bleisalz unterscheiden sich namentlich von denen der Buttersäure.

Buttersaurer Kalk ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, isobuttersaurer Kalk in heissem leichter als in kaltem; buttersaures Blei krystallisiert, isobuttersaures Blei erstarrt zu einer harzähnlichen amorphen Masse.

**Valeriansäuren**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . 1) **Normale Valeriansäure**,  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COOH}$ , aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, besitzt einen der Buttersäure ähnlichen Geruch, ist in Wasser etwas löslich und siedet bei  $185^\circ$ .

2) **Isovaleriansäure** oder **Baldriansäure**, *Acidum valerianicum*,  $(\text{CH}_3)_2\text{.CH.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ , kommt in der Baldrian-

wurzel und neben Buttersäure im faulenden Käse vor und wird entweder aus der Baldrianwurzel oder durch Oxydation des Gärungsamylalkohols dargestellt. Sie ist eine eigentümlich nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und siedet bei  $175^{\circ}$ . Die nicht entwässerte Säure enthält 1 Molekül  $H_2O$ , d. h. ist Orthosäure,  $C_4H_9 \cdot C(OH)_3$ , und siedet bei ca.  $165^{\circ}$ . Sie bildet krystallisierende Salze.

3) **Methyläthylelessigsäure**,  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$ , entsteht bei der Oxydation des nach links drehenden Amylalkohols, siedet bei  $177^{\circ}$  und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts. Sie ist sowohl in der in der Baldrianwurzel vorkommenden als auch in der durch Oxydation des Isoamylalkohols dargestellten Valeriansäure enthalten.

4) **Trimethylelessigsäure**,  $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO_2H$ , durch Digestion von tertiärem Butyljodid mit Cyankalium und Zerlegung des entstehenden Cyanids mit Kalilauge erhalten, ist eine feste, bei  $34^{\circ}$  schmelzende, bei  $164^{\circ}$  siedende Masse.

**Capronsäuren**,  $C_6H_{12}O_2$ . **Normale Capronsäure**,  $C_6H_{12}O_2$ , welche in der Butter und in anderen Fetten vorkommt und bei der Buttersäuregärung neben dieser entsteht, siedet bei  $205^{\circ}$  und ist in Wasser schwer löslich.

Von den Säuren, welche mehr als sechs Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, mögen hier nur die Normal-säuren Erwähnung finden. Dieselben kommen zum grössern Teil als Neutralester in den Fetten vor.

**Oenanthylsäure**,  $C_7H_{14}O_2$ , entsteht bei der Oxydation des Ricinusöls, ist fast unlöslich in Wasser und siedet bei  $223^{\circ}$ .

**Caprylsäure**,  $C_8H_{16}O_2$ , kommt neben Capronsäure vor, krystallisiert unter  $15^{\circ}$ , siedet bei  $234^{\circ}$  und ist in Wasser fast unlöslich.

**Pelargonsäure**,  $C_9H_{18}O_2$ , kommt im Geranienöl vor, schmilzt bei  $12^{\circ}$ , siedet bei  $254^{\circ}$  und ist fast unlöslich in Wasser.

**Caprinsäure**,  $C_{10}H_{20}O_2$ , kommt neben Capronsäure und Caprylsäure vor, bildet eine bei  $30^{\circ}$  schmelzende, bei  $270^{\circ}$  siedende, schweissähnlich riechende krystallinische Masse.

**Laurinsäure**,  $C_{12}H_{24}O_2$ , aus dem Fette verschiedener Lorbeerarten, schmilzt bei  $44^{\circ}$ .

**Myristinsäure**,  $C_{14}H_{28}O_2$  aus der Muskatbutter, schmilzt bei  $54^{\circ}$ .

**Palmitinsäure**,  $C_{16}H_{32}O_2$ , kommt als Ester des Cetylalkohols,  $C_{16}H_{33}OH$ , im Walrat und neben Stearinsäure und Oelsäure als Glycerinester in fast allen Fetten vor. Die tierischen Fette bestehen fast sämtlich aus den Glycerinestern dieser drei Säuren. Sie bildet bei  $62^{\circ}$  schmelzende Krystalle.

**Palmitinsäure-Cetylester**,  $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$ , ist der in den Schädelhöhlen der Wale, namentlich des *Physeter makrocephalus* vorkommende **Walrat**, der aus Alkohol in wachsglänzenden, bei  $49^{\circ}$  schmelzenden Blättern krystallisiert.

**Stearinsäure**,  $C_{18}H_{36}O_2$ , bildet als Glycerinester den Hauptbestandteil der Talgarten. Sie schmilzt bei  $69^{\circ}$ . Das zur Herstellung von Kerzen verwendete „Stearin“ des Handels ist unreine Stearinsäure.

**Arachinsäure**,  $C_{20}H_{40}O_2$ , als Glycerinester im Erdnussöl enthalten, schmilzt bei  $75^{\circ}$ .

**Cerotinsäure**,  $C_{27}H_{54}O_2$ , im Bienenwachs enthalten, schmilzt bei  $78^{\circ}$ .

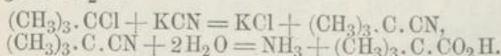
**Melissinsäure**,  $C_{30}H_{60}O_2$ , schmilzt bei  $99^{\circ}$ .

Zur Darstellung der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ , von denen hier nur die wichtigsten erwähnt worden sind, giebt es mehrere allgemeine Methoden, von denen wir einige bereits kennen gelernt haben.

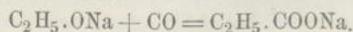
1) Durch Oxydation der primären Alkohole oder der Aldehyde erhält man die Säure derselben Kohlenstoffreihe:



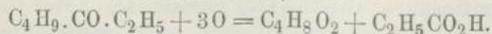
2) Durch Ueberführen irgend welcher Alkohole mittels der Halogenverbindungen in die Cyanide (s. später) und Zersetzen dieser durch Säuren oder Alkalien erhält man eine Säure der nächst höhern Kohlenstoffreihe, z. B. erhält man aus  $C_4H_9Cl = (CH_3)_3CCl$  die Säure  $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CCO_2H$ :



3) Durch Erhitzen der Natriumalkoholate mit Kohlenoxyd auf  $160-200^{\circ}$  erhält man ebenfalls Säuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe:



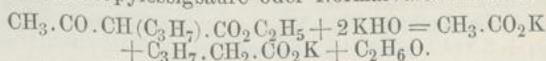
4) Durch Oxydation der Ketone erhält man Säuren niederer Kohlenstoffreihen, z. B.



Hierbei ist zu bemerken, dass das „Carbonyl“,  $CO$ , gewöhnlich in Verbindung mit dem kohlenstoffärmeren Radikal verbleibt und sich nur mit  $OH$  verbindet.

5) Die wichtigste Methode zur Darstellung dieser Säuren ist diejenige aus dem Acetessigester oder Malonsäureester (beide Verbindungen werden erst später beschrieben werden).

Durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther entsteht die Natriumverbindung des Acetessigesters  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ . Mit irgend einem Alkylchlorid erwärmt, liefert dieselbe die betreffende Alkylverbindung, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_3 \text{H}_7) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$ . Wird diese mit Kalilauge zusammengebracht, so zersetzt sie sich in Essigsäure, Alkohol und die betreffende Alkyllessigsäure, in unserm Falle Propyllessigsäure oder Normalvaleriansäure:



Es lässt sich aber jeder alkylierte Acetessigester durch Zusatz von Natriumalkoholat und Alkylchlorid in eine Dialkylverbindung überführen, z. B. unser im Beispiel erwähnter Propylacetessigester durch Aethylchlorid in Aethylpropylacetessigester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_3 \text{H}_7) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ , welcher durch Kalilauge in Essig-

säure, Alkohol und Aethylpropyllessigsäure,  $\begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_3 \text{H}_7 > \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{H} = \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$   $\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2$ , zerlegt wird.

In gleicher Weise entsteht aus Malonsäureester,  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$  und Natriumalkoholat eine Natriumverbindung, welche mit Alkylchloriden in gleicher Weise sich umsetzt wie Natriumacetessigester und auch weiter sich ebenso verhält, d. h. es können die beiden H des  $\text{CH}_2$  im Malonsäureester ebenso mittels der Natriumverbindungen durch Alkyle ausgetauscht werden. So erhält man alkylierte Malonsäureester, welche bei der Verseifung Dicarbonsäuren (alkylierte Malonsäuren) liefern. Beim Erhitzen zersetzen sich die letzteren in Kohlensäure und alkylierte Essigsäuren.

Nach diesen beiden Methoden hat man die verschiedenartigsten Säuren dargestellt.

Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel sind die freien Fettsäuren sehr widerstandsfähig. Dagegen werden die Säurechloride und die Säureanhydride durch reduzierende Mittel in die Aldehyde und schliesslich in die Alkohole übergeführt.

Im Anschluss an die Besprechung der Fettsäuren seien einige wichtigere Derivate der bereits in der anorg. Chemie abgehandelten Kohlensäure (S. 170) hier mitgeteilt. Wie dort auseinandergesetzt ist, ist die freie Kohlensäure das Anhydrid der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Säure  $\text{H}_2 \text{CO}_3$  oder  $\text{CO}(\text{OH})_2$ , welche eine schwache zweibasische

Säure ist und zwei Reihen von Salzen bildet, saure und neutrale Carbonate. Allein die Säure  $\text{CO}(\text{OH})_2$  ist ihrerseits bereits eine anhydrische Säure, die eigentliche Kohlensäure würde als letztes Oxydationsprodukt des Grubengases die Zusammensetzung  $\text{C}(\text{OH})_4$  oder  $\text{H}_4\text{CO}_4$  haben müssen. Von einer derartigen Säure sind zwar keine Salze, wohl aber Ester bekannt, daher hat man diese Säure **Orthokohlensäure** genannt.

Die Ester der Orthokohlensäure entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Tetrachlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ , oder besser auf Chlorpikrin,  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ , z. B.  $4\text{CH}_3\text{ONa} + \text{CCl}_3\text{NO}_2 = \text{C}(\text{OCH}_3)_4 + 3\text{NaCl} + \text{NaNO}_2$ . Diese Ester sind ätherisch riechende Flüssigkeiten.

Die Ester der gewöhnlichen Kohlensäure werden erhalten entweder durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercarbonat oder von Alkoholen auf Kohlenoxychlorid,  $\text{COCl}_2$ . Sie sind in Wasser leicht lösliche und durch Wasser allmählich sich zersetzende ätherisch riechende Flüssigkeiten.

Dimethylcarbonat,  $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$ , siedet bei  $91^\circ$ ,  
Methyläthylcarbonat,  $\text{CO}(\text{OCH}_3).\text{OC}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $109^\circ$ ,  
Diäthylcarbonat,  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , siedet bei  $126^\circ$ .

**Kohlenoxychlorid, Chlorkohlenoxyd, Phosgen,  $\text{COCl}_2$** , entsteht durch Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd im Sonnenlichte oder bei Gegenwart von Kohle, und ist ein farbloses, unangenehm riechendes, an der Luft rauchendes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer bei  $+8^\circ$  siedenden Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasser zerlegt es sich sofort zu Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure:  $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ .

Als Säurechlorid tauscht das Phosgen sehr leicht sein Chlor aus. So liefert es mit Alkoholen zunächst die Chlorkohlensäureester, indem ein Cl ersetzt wird, z. B.:  $\text{COCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{HCl} + \text{COCl}.\text{OC}_2\text{H}_5$ , beim Erwärmen dagegen die entsprechenden Kohlensäureester:  $\text{COCl}(\text{OC}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{HCl} + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Mit Ammoniak liefert es sofort das Kohlensäureamid,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , Harnstoff, mit Salmiak das sog. Harnstoffchlorid,  $\text{COClNH}_2$ , u. s. w.

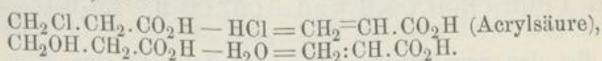
Die Chlorkohlensäureester erhält man durch Einleiten von Phosgen in einen Alkohol. Sie sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche ihr Chlor leicht gegen andere Radikale austauschen.

Chlorkohlensäuremethylester,  $\text{COCl}.\text{OCH}_3$ , siedet bei  $71^\circ$ ,  
Chlorkohlensäureäthylester,  $\text{COCl}.\text{OC}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $91^\circ$ ,  
Chlorkohlensäurepropylester,  $\text{COCl}.\text{OC}_3\text{H}_7$ , siedet bei  $115^\circ$ .

Ungesättigte Säuren,  $C_nH_{2n-2}O_2$ .

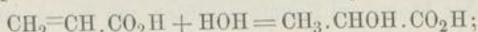
Nach ihrem Hauptvertreter bezeichnet man diese Säuren mit dem gemeinschaftlichen Namen Oelsäuren.

Ihre Darstellung gelingt ausser nach den für die gesättigten Fettsäuren eben erwähnten Methoden auch aus den einfach gechlorten Fettsäuren durch Abspaltung von Salzsäure oder hydroxylierten Fettsäuren durch Abspaltung von Wasser, z. B.

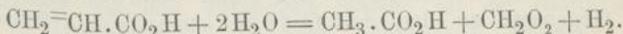


Sie unterscheiden sich von den bisher beschriebenen Fettsäuren dadurch, dass sie als ungesättigte Verbindungen sich 1) mit Chlor, Brom, Jod zu dihalogenisierten gesättigten Fettsäuren vereinigen, z. B. Acrylsäure,  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , vereinigt sich mit Chlor zu Dichlorpropionsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{H}$ , ebenso vereinigen sie sich mit Brom- und Jodwasserstoffsäure.

2) Beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge vermögen sie die Elemente des Wassers aufzunehmen und sich in Oxysäuren zu verwandeln, so liefert Acrylsäure  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  die  $\alpha$ -Oxypropionsäure oder Milchsäure  $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$ ,



beim Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd hingegen werden sie zu zwei Säuren gespalten, z. B.



Da die beiden doppelt aneinander gebundenen Kohlenstoffatome am leichtesten sich voneinander trennen, so findet die Spaltung des Moleküls an derjenigen Stelle statt, wo eine Doppelbindung sich befindet. Gleichwohl ist aus der Natur der beiden beim Schmelzen mit Alkali entstehenden Säuren kein Rückschluss auf die Lage der Doppelbindung zu ziehen, weil bei dieser Reaktion meist eine Verschiebung derselben nach dem Carboxyl hin stattfindet, indem sich zunächst ein Molekül Wasser anlagert, dadurch die doppelte Bindung zur einfachen gelöst wird, darauf Abspaltung von Wasser eintritt u. s. f., bis die Doppelbindung an dem dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoff sich befindet und nun erst Spaltung erfolgt, wie folgende Gleichungen zeigen:

- 1)  $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} + \text{HOH} = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ ,
- 2)  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} - \text{HOH} = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ ,
- 3)  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2$ .

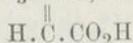


vereinigt sich leicht mit Brom zu  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure und mit Jodwasserstoffsäure zu Monojodpropionsäure etc.

Ihr Aethylester,  $C_3H_5O_2.C_2H_5$ , siedet bei  $101^\circ$ ,  $\alpha$ -Chloracrylsäure,  $CH_2=CCl.CO_2H$ , schmilzt bei  $65^\circ$ ,  $\beta$ -Chloracrylsäure,  $CHCl=CH.CO_2H$ , bei  $84^\circ$ ;  $\alpha$ -Bromacrylsäure,  $CH_2=CBr.CO_2H$ , schmilzt bei  $70^\circ$ ,  $\beta$ -Bromacrylsäure bei  $116^\circ$ .

**Crotonsäuren**,  $C_3H_5.CO_2H$ . Wie oben erwähnt, giebt es zwei Crotonsäuren der Konstitution  $CH_3.CH=CH.CO_2H$ , ferner die Methacrylsäure,  $CH_2=C(CH_3).CO_2H$ .

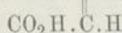
1) Crotonsäure,  $CH_3.C.H$ , entsteht durch Oxydation



des Crotonaldehyds, durch Erhitzen der  $\beta$ -Chlor- oder  $\beta$ -Brombuttersäure mit Kalilauge, der  $\beta$ -Oxybuttersäure für sich, und durch Zersetzen des Allylethanids, bildet bei  $72^\circ$  schmelzende Tafeln, siedet bei  $180^\circ$ , vereinigt sich mit Chlor und Brom zu Dichlor- und Dibrombuttersäure, mit Brom- und Jodwasserstoff zu  $\beta$ -Brom- und  $\beta$ -Jodbuttersäure, wird von Zink und Salzsäure zu Buttersäure reduziert, durch Kaliumpermanganat zu  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxybuttersäure oxydiert. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird sie zu Essigsäure gespalten.

$\alpha$ -Chlorcrotonsäure schmilzt bei  $99^\circ$ ,  $\beta$ -Chlorcrotonsäure bei  $94^\circ$ .

2) Isocrotonsäure,  $CH_3.C.H$ , aus Chlorisocrotonsäure

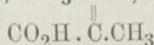
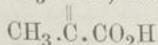


darstellbar, ist eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation (bei  $180^\circ$ ) teilweise in die feste Crotonsäure übergeht. In chemischer Beziehung verhält sie sich wie die vorhergehende Verbindung.

$\alpha$ -Chlorisocrotonsäure,  $CH_3.CH=CCl.CO_2H$ , durch Einwirkung von Natronlauge auf Dichlorbuttersäure darstellbar, schmilzt bei  $66^\circ$ ;  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure,  $CH_3.CCl=CH.CO_2H$ , durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigestert zu erhalten, schmilzt bei  $59^\circ$ .

3) Methacrylsäure,  $CH_2=C(CH_3).CO_2H$ , ist eine bei  $16^\circ$  schmelzende, bei  $160^\circ$  siedende, in Wasser leicht lösliche Substanz, welche durch Natriumamalgam zu Isobuttersäure reduziert, durch schmelzendes Kaliumhydroxyd zu Propionsäure und Ameisensäure zersetzt wird.

Von den Säuren  $C_5H_8O_2$  sind hervorzuheben, Angelikasäure,  $CH_3.C.H$ , und Tiglinsäure,  $CH_3.C.H$ , beide



$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zusammengesetzt und in demselben Verhältnis zueinander stehend wie die Crotonsäure und Isocrotonsäure.

Die Angelikasäure kommt in der Baldrianwurzel neben Valeriansäure und als Amylester im Römisch-Kamillenöl vor, schmilzt bei  $45^\circ$  und siedet bei  $185^\circ$ , indem sie teilweise in Tiglinsäure übergeht.

Die Tiglinsäure kommt im Crotonöl vor, schmilzt bei  $64^\circ$  und siedet bei  $198^\circ$ .

Hydrosorbinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$   
 $= \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Siedepunkt  $208^\circ$ .

Brenzterebinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Teracrylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,

beide aus Oxydationsprodukten des Terpentins gewonnen.

Undecylensäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , durch Destillation der Ricinusöl-säure im luftverdünnten Raume darstellbar, Schmelzpunkt  $24^\circ$ .

**Oelsäure**,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , kommt als Glycerinester in den meisten Fetten und fetten Oelen vor, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei  $4^\circ$  erstarrt, alsdann aber erst bei  $14^\circ$  schmilzt, ist nicht unzersetzt flüchtig, in frischem Zustande geruchlos, oxydiert sich aber beim Stehen an der Luft und nimmt ranzigen Geruch an. Sie verbindet sich mit Brom zu Dibromstearinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2$ , wird durch Kaliumpermanganat zu Dioxystearinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}(\text{OH})_2\text{O}_2$ , oxydiert, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Stearinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ , übergeführt. Durch Salpetrigsäureanhydrid wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, indem sie in die andere Modifikation, die bei  $44^\circ$  schmelzende **Elaïdinsäure**, übergeht.

**Erucasäure**,  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , kommt als Glycerinester im Rüböl vor, schmilzt bei  $34^\circ$  und geht durch salpetrige Säure in die stereoisomere **Brassidinsäure**, welche bei  $60^\circ$  schmilzt, über.

Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2:1$  mit zwei Aethylenbindungen:

**Sorbinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht aus dem im Saft unreifer Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) vorkommenden Sorbinöl, schmilzt bei  $134^\circ$  und siedet bei  $228^\circ$ .

**Leinölsäure**,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , kommt in den trocknenden Oelen vor und ist ein an der Luft schnell sich oxydierendes Oel.

2) Säuren mit einer Acetylenbindung.

**Propargylsäure**, Propiolsäure, Acetylen-carbonsäure,  $\text{CH}\equiv\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , siedet bei  $144^\circ$ , riecht nach Essigsäure und polymerisiert sich im Sonnenlichte zu Trimesinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$ .

Mit ammoniakalischer Silbernitrat- und Kupferchlorürlösung geben ihre Salze explosible Niederschläge. Ihr Aethyl ester siedet bei 119°.

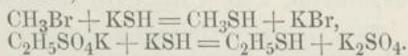
**Tetrolsäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt bei 76°, siedet bei 203°. Beide Säuren entstehen durch Einwirkung von Kohlensäure auf Acetylen- oder Allylnatrium, die Tetrolsäure auch durch Einwirkung von Natronlauge auf  $\beta$ -Chlorerotonsäure. Die höher zusammengesetzten Säuren entstehen durch Kochen der Bromadditionsprodukte der Oelsäuren mit alkoholischer Kalilauge; so die Stearolsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , (Schmelzpunkt 48°) aus Oelsäurebromid, die Behenolsäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ , (Schmelzpunkt 57°) aus Erucasäurebromid.

### Schwefelhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Den sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen entsprechen Verbindungen, in denen der Sauerstoff jener völlig oder zum Teil durch den gleichwertigen Schwefel ausgetauscht ist. So giebt es den Alkoholen, den Aethern, den Aldehyden, Ketonen und Säuren entsprechende Schwefelverbindungen, welche im wesentlichen die Eigenschaften jener noch besitzen, im allgemeinen aber weniger beständig sind.

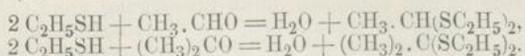
I. Die den Alkoholen entsprechenden Schwefelverbindungen heissen **Sulphydrate**, **Thioalkohole** oder **Mercaptane**, z. B.  $\text{CH}_3\text{SH}$  Methylsulphydrat,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  Aethylmercaptan etc. Sie zeichnen sich dadurch vor den Alkoholen aus, dass in ihnen, wenn man sie mit Metalloxyden zusammenbringt, der Wasserstoff des SH leicht durch Metalle, namentlich durch Quecksilber ersetzt werden kann, daher auch ihr Name Mercaptane (von *Mercurium captans*).

Sie können durch Erwärmen der Alkylhalogene oder der alkylschwefelsauren Salze mit Kaliumsulphydrat, KSH, dargestellt werden, z. B.



Sie entstehen auch beim Erwärmen der Alkohole mit Phosphorpentasulfid, z. B.  $5 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{P}_2\text{S}_5 = 5 \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{P}_2\text{O}_5$ . Sie sind sehr unangenehm nach Knoblauch riechende, in Wasser wenig oder gar nicht lösliche Flüssigkeiten und so leicht oxydierbar, dass schon der Sauerstoff der Luft sie äusserst schnell in Disulfide verwandelt, z. B.  $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ , wodurch ihre Reindarstellung sehr erschwert wird. Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfonsäuren oxydiert:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + 3 \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ .

Sie vereinigen sich mit Aldehyden zu Mercaptalen und mit Ketonen zu Mercaptolen unter Abspaltung von Wasser (s. S. 51 und 57):



In gleicher Weise wie es neben dem Kaliumsulfhydrat KSH, Kaliumsulfid  $\text{K}_2\text{S}$ , Kaliumbisulfid  $\text{K}_2\text{S}_2$ , Kaliumtrisulfid  $\text{K}_2\text{S}_3$ , etc. bis Kaliumpentasulfid  $\text{K}_2\text{S}_5$ , giebt, giebt es auch ausser den Mercaptanen Alkylsulfide und Alkylpolysulfide.

Die den Aethern entsprechenden Sulfide, z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ , entstehen analog den Sulfhydraten, wenn statt Kaliumsulfhydrat Kaliumsulfid  $\text{K}_2\text{S}$  angewendet wird. Sie sind indifferentere Körper und werden durch Salpetersäure so oxydiert, dass zwei Sauerstoffatome an das Schwefelatom sich anlagern. Aus  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  z. B. entsteht  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  „Methylsulfon“.

Die Oxydation der Sulfhydrate und der Sulfide verstehen wir leicht, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass dieselben auch vom Schwefelwasserstoff hergeleitet werden können, indem ein oder beide H des Schwefelwasserstoffs durch organische Radikale ersetzt sind. Nun wird der Schwefelwasserstoff durch starke Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert, d. h. die beiden H werden in OH übergeführt und zwei O ausserdem an das S gebunden:  $\text{H}_2\text{S}$  geht über in  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ . Wenn aber Wasserstoff des  $\text{H}_2\text{S}$  durch ein organisches Radikal ersetzt ist, so erleidet letzteres durch die Salpetersäure keine Veränderung, es bleibt intakt bei der sich vollziehenden Oxydation:  $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{H}$  geht über in  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ ;  $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$  geht über in  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Die Sulfide verbinden sich mit den Alkyljodiden zu eigentümlichen salzartigen Verbindungen, den Sulfinjodiden, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{CH}_3\text{J} = (\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ , aus denen durch Silberoxyd die stark basischen Sulfhydroxyde, z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{OH}$  entstehen.

Erwärmt man alkylschwefelsaures Kalium oder Alkylchlorid etc. mit einem Kaliumpolysulfid, so erhält man das entsprechende Alkylpolysulfid, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$  Methyltrisulfid;  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_4$  Methyltetrasulfid;  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_5$  Methylpentasulfid. Sie sind gelbe, übelriechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten, die sich leicht oxydieren lassen.

Methylmercaptan,  $\text{CH}_3\text{SH}$ , siedet bei  $6^\circ$ , Methylsulfid,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  bei  $37^\circ$ .

**Aethylmercaptan**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ , aus Aethylchlorid und Kaliumsulfhydrat dargestellt, ist eine höchst übelriechende,

bei 36° siedende Flüssigkeit, wenig löslich in Wasser, an der Luft sich schnell zu Aethylbisulfid,  $(C_2H_5)_2S_2$ , oxydierend.

Mit Quecksilberoxyd liefert es das bei 86° schmelzende, in glänzenden Blättchen krystallisierende Quecksilberäthylmercaptid,  $(C_2H_5S)_2Hg$ , mit Quecksilberchlorid die Verbindung  $C_2H_5S.HgCl$ .

Mit Formaldehyd liefert es das **Methylenmercaptal**,  $CH_2(SC_2H_5)_2$ , mit Acetaldehyd das **Aethylidenmercaptal**,  $CH_3.CH(SC_2H_5)_2$  u. s. w., d. h. Verbindungen, welche den Acetalen entsprechen. Ebenso liefert es mit Aceton das bei 190° siedende **Acetonmercaptol**,  $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ , mit Methyläthylketon das  $\begin{matrix} CH_3 \\ >C(SC_2H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}$  u. s. w. Durch Kaliumpermanganat werden die Mercaptale und die Mercaptole zu Sulfonen oxydiert. Von Wichtigkeit ist das **Acetondiäthylsulfon**,  $(CH_3)_2C.(SO_2.C_2H_5)_2$ , bei 130° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Substanz, welche unter dem Namen **Sulfonal** in den Arzneischatz eingeführt worden ist, ferner das bei 75° schmelzende **Trional**,  $\begin{matrix} CH_3 \\ >C.(SO_2.C_2H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ ,

und das bei 85° schmelzende **Tetronal**,  $\begin{matrix} C_2H_5 \\ >C.(SO_2.C_2H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ .

**Aethylsulfid**,  $(C_2H_5)_2S$ , siedet bei 91°, **Aethylbisulfid**,  $(C_2H_5)_2S_2$ , bei 151°. Von Wichtigkeit ist noch das

**Allylsulfid**,  $(C_3H_5)_2S$ , der Hauptbestandteil des Knoblauchöls (von *Allium sativum*), ein bei 140° siedendes, widerlich riechendes Oel.

Wie erwähnt, verbinden sich die Sulfide mit Alkyljodiden zu den **Sulfinjodiden**, welche die Salze der Sulfinhydroxyde sind. So vereinigt sich das Methylsulfid mit Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid,  $(CH_3)_3SJ$ , mit Aethyljodid zu Dimethyläthylsulfinjodid  $(CH_3)_2.C_2H_5.SJ$ . Diese Jodide sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die aus ihnen dargestellten **Sulfinhydroxyde**, z. B.  $(CH_3)_3SOH$ , sind in Wasser leicht lösliche, krystallisierende Substanzen, welche stark basisch sind, Kohlensäure aus der Luft anziehen und mit allen Säuren Salze liefern.

II. Die **Thioaldehyde** und **Thioketone** werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Aldehyde oder Ketone dargestellt. Sie besitzen einen äusserst widerlichen Geruch, sind flüssig, polymerisieren sich aber namentlich bei Gegenwart von Salzsäure sehr leicht und verwandeln sich in feste geruchlose Verbindungen. Durch Kaliumpermanganat werden sie in Sulfone übergeführt.

**Thioformaldehyd**,  $CH_2S$ , nicht bekannt, **Trithioformaldehyd**,  $(CH_2S)_3$ , bei 216° schmelzende Nadeln, wird durch Kaliumpermanganat in Trimethylentrisulfon,  $(CH_2SO_2)_3$ , oxydiert.

**Thioaldehyd**,  $\text{CH}_3\text{.CHS}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ , in reinem Zustande nicht bekannt, ist ein leicht flüchtiges, widerlich riechendes Oel. Leitet man durch Aldehyd Schwefelwasserstoff, so bildet sich ein Oel, das durch Säuren zersetzt Trithioaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3$  liefert. Derselbe ist in zwei Modifikationen bekannt, einer bei  $101^\circ$  schmelzenden und einer zweiten bei  $125^\circ$  schmelzenden. Beide sind geruchlos, siedend bei  $246^\circ$  und gehen bei der Oxydation in dasselbe (oberhalb  $300^\circ$  schmelzende) Triäthylidentrifosulfon  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{SO}_2)_3$ , über. Die Trithioaldehyde entsprechen dem Paraldehyd.

**Thioaceton**,  $(\text{CH}_3)_2\text{CS}$ , in reinem Zustande nicht bekannt, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in mit Salzsäure versetztes Aceton und ist ein äusserst widerlich riechendes Oel, welches in das bei  $24^\circ$  schmelzende Trithioaceton übergeht.

III. Von den Säuren leiten sich drei Klassen von Schwefelverbindungen ab: a.  $\text{R.CO.SH}$  Thiosäuren; b.  $\text{R.CS.OH}$ ; c.  $\text{R.CS.SH}$ . Nur die erste der drei Klassen ist bei den Fettsäuren bekannt und wird durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die gewöhnlichen Säuren dargestellt. Sie sind widerlich riechende Verbindungen. Ihre Anhydride entstehen in gleicher Weise aus den Säureanhydriden.

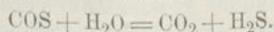
**Thiacetsäure**,  $\text{CH}_3\text{.COSH}$ , ist eine farblose, nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff zugleich riechende, bei  $93^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche Salze und Ester bildet.

Von grösserer Wichtigkeit sind die der Kohlensäure entsprechenden Schwefelverbindungen. Wir haben bereits in der anorg. Chemie (S. 176) die dem Kohlensäureanhydrid  $\text{CO}_2$  entsprechenden beiden Verbindungen  $\text{CS}_2$  Schwefelkohlenstoff und  $\text{COS}$  Kohlenoxysulfid kurz kennen gelernt, wollen dieselben aber hier nochmals beschreiben.

**Schwefelkohlenstoff**, *Carboneum sulfuratum*, *Alcohol sulfuris*,  $\text{CS}_2$ , entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet wird. Farblose, stark lichtbrechende, bei  $47^\circ$  siedende Flüssigkeit von unangenehm Geruch, scharfem Geschmack und dem specifischen Gewicht 1,27, leicht entzündlich und mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid verbrennend:  $\text{CS}_2 + 3 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{SO}_2$ . Er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen und löst seinerseits Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Fette etc.

Er findet in der Medizin und in den Gewerben Anwendung.

**Kohlenoxysulfid**,  $\text{COS}$ , ist ein farbloses Gas, welches durch Einwirkung starker konzentrierter Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) auf Sulfoeyankalium entsteht, leicht brennbar ist und allmählich durch Wasser, schnell durch Basen zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird:



Den Salzen und Estern der Kohlensäure  $\text{HO.CO.OH}$  entsprechen fünf Reihen von Schwefelverbindungen, welche sich von folgenden, im freien Zustande meist nicht existierenden Säuren ableiten:

- a.  $\text{HO.CO.SH}$  Monothiokohlensäure,
- b.  $\text{HO.CS.OH}$  Isothiokohlensäure,
- c.  $\text{HO.CS.SH}$  Dithiokohlensäure,
- d.  $\text{HS.CO.SH}$  Isodithiokohlensäure,
- e.  $\text{HS.CS.SH}$  Trithiokohlensäure.

Es sind hauptsächlich die Salze und Ester dieser Säuren bekannt.

Das Kaliumsalz der Trithiokohlensäure stellt man dar durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kaliumsulfid. Aus ihm können die Ester leicht erhalten werden.

Das Kaliumsalz der Dithiokohlensäure wird durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Kalilauge erhalten.

Wird eine alkoholische Lösung des Kaliumhydroxyds mit Schwefelkohlenstoff vermischt, so erhält man das methyl-, äthyl-, etc. Kaliumsalz der Dithiokohlensäure, je nachdem man Methylalkohol, Aethylalkohol etc. zur Auflösung des Kaliumhydroxyds benutzt hat, z. B.  $\text{CH}_3\text{O.CS.SK}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.SK}$ . Diese Verbindungen haben den Namen Xanthogensäure-Verbindungen, methyl-xanthogensaures Kalium, äthylxanthogensaures Kalium. Sie haben ihren Namen von ihrer Eigenschaft, mit Kupfersalzen einen gelben Niederschlag zu liefern, erhalten.

Die Ester der Monothiokohlensäure werden durch Einwirkung der Chlorkohlensäureester (s. S. 72) auf die Kaliumverbindungen der Mercaptane dargestellt.

Die Ester der Isomonothiokohlensäure werden durch Zersetzung der Xanthogensäureester mittels alkoholischer Kalilauge erhalten.

Die Ester der Isodithiokohlensäure,  $\text{CO(SH)}_2$ , werden durch Zersetzung der Sulfoeyansäureester (s. später) mittels konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Von den freien Säuren sind bekannt: die Trithiokohlensäure,  $\text{H}_2\text{CS}_3$ , ein rotbraunes, unbeständiges Oel, und das sog. Schwefelkohlenstoffhydrat,  $\text{HO.CS.SH}$ , ein nur in sehr niedriger Temperatur bestehender fester Körper.

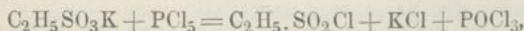
**Thiocarbonylchlorid**, Chlorschwefelkohlenstoff,  $\text{CSCl}_2$ , entsprechend dem Phosgen,  $\text{COCl}_2$ , wird erhalten durch Reduktion des beim Einleiten von Chlor in Schwefelkohlenstoff neben Chlorschwefel entstehenden Perchlormethylmercaptans,  $\text{CCl}_4\text{S}$ ,

mittels Zinkstaub und ist eine rote, erstickend riechende, bei 73° siedende Flüssigkeit, die am Licht allmählich sich polymerisiert und in farblose, bei 112° schmelzende Krystalle verwandelt.

Ausser den erwähnten Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel stets als zweiwertiges, dem Sauerstoff analoges Element auftritt, sind in grosser Zahl Verbindungen bekannt, welche sich von den verschiedenen Säuren des Schwefels ableiten, welche also den Schwefel ausser mit dem organischen Radikal noch mit Sauerstoff verbunden enthalten. Die wichtigste hierher gehörende Körperklasse, die Sulfosäuren oder Sulfonsäuren, sind bereits S. 46 erwähnt worden. Ausser diesen sind bekannt: Sulfinssäuren z. B.  $C_2H_5 \cdot SO_2H$ , Thiosulfonsäuren z. B.  $C_2H_5 \cdot SO_2SH$  und Thio-schwefelsäuren z. B.  $C_2H_5S \cdot SO_2OH$ , Sulfone z. B.  $(C_2H_5)_2SO_2$  und Sulfoxyde z. B.  $(C_2H_5)_2SO$ .

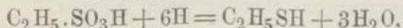
1) Die Sulfosäuren,  $R \cdot SO_3H$ , entstehen durch Oxydation der Mercaptane, der Alkybisulfide und der Sulfocyanester, ferner durch Erwärmen der Alkyljodide mit schwefligsauren Alkalien, endlich durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid auf sehr viele organische Verbindungen. Aldehyde und Ketone vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu sulfosauren Salzen, z. B.  $CH_3 \cdot CHO + NaSO_3H = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$ .

Die Sulfonsäuren sind feste oder flüssige, beim Erhitzen sich zersetzende, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche stark saure Eigenschaften besitzen und leicht in Salze und Ester übergeführt werden können. Von Phosphor-pentachlorid werden ihre Salze in Sulfochloride verwandelt:

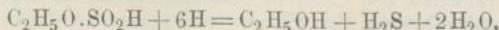


welche durch Wasser wieder in die Säuren, durch Alkohole in die Ester übergeführt und durch nascierenden Wasserstoff zu den Mercaptanen reduziert werden können.

Letztere Reaktion ist geeignet, die Sulfosäuren von den gleich zusammengesetzten sauren Estern der schwefligen Säure unterscheiden zu lassen. Bei der Reduktion der Sulfosäuren entstehen, wie gesagt, Mercaptan und Wasser:



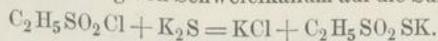
dagegen bei der Reduktion der Schwefligsäureester Alkohol Schwefelwasserstoff und Wasser:



weil im ersten Falle Schwefel, im zweiten Falle Sauerstoff mit dem organischen Radikal verbunden ist und verbunden bleibt.

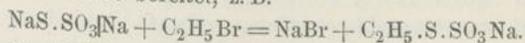
2) Die Sulfoxide,  $R.SO_2H$ , entstehen durch Erhitzen der Sulfonylchloride mit Zink:  $2C_2H_5SO_2Cl + 2Zn = ZnCl_2 + (C_2H_5SO_2)_2Zn$  und sind wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, welche leicht zu Sulfosäuren sich oxydieren.

3) Die Thiosulfosäuren,  $R.SO_2.SH$ , sind nur als Salze und Ester bekannt, nicht als freie Säuren. Ihre Kaliumsalze entstehen durch Einwirkung von Schwefelkalium auf die Sulfonylchloride:



Ihre Ester, auch Disulfoxyde genannt, können entweder aus den Kaliumsalzen durch Alkyljodide oder durch vorsichtige Oxydation der Alkyldisulfide bereitet werden.

4) Die Thioschwefelsäuren,  $RS.SO_2.OH$ , sind ebenfalls in freiem Zustande nicht bekannt. Ihre Salze und Ester werden durch Einwirkung von Alkylbromiden oder -jodiden auf thioschwefelsaure Salze bereitet, z. B.



5) Die Sulfone sind neutrale Verbindungen, welche bei der Oxydation aller Sulfide, in denen der Schwefel mit zwei organischen Radikalen verbunden ist, entstehen. Sie sind meist feste, sehr beständige, nicht reduzierbare Substanzen.

6) Bei vorsichtiger Oxydation der Sulfide entstehen die Sulfoxyde, z. B.  $(CH_3)_2SO$ , Methylsulfoxyd, meist ölige Flüssigkeiten, welche leicht durch Oxydation in die Sulfone, durch Reduktion in die Sulfide übergeführt werden können.

Analog den Schwefelverbindungen sind Selen- und Tellurverbindungen in derselben Weise wie jene dargestellt worden.

### Stickstoffhaltige Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Neben den sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen sind die stickstoffhaltigen von hervorragender Bedeutung und übertreffen jene an Mannigfaltigkeit. Bequeme Uebersicht über die grosse Zahl dieser Körperklassen gewinnen wir am leichtesten, wenn wir sie einerseits von den uns bekannten Sauerstoffverbindungen, andererseits von den einfachsten anorganischen Stickstoffverbindungen ableiten. Als Grundkörper der Stickstoffverbindungen haben wir:

- 1) Ammoniak,  $NH_3$ ,
- 2) Hydrazin,  $NH_2.NH_2$ ,
- 3) Hydroxylamin,  $NH_2.OH$ ,
- 4) Salpetersäure,  $HO.NO_2$ ,
- 5) Salpetrige Säure,  $HO.NO$ .

In den drei ersten dieser fünf Grundkörper kann der Wasserstoff, in den beiden letzteren das Hydroxyl durch organische Radikale ausgetauscht werden. Betrachten wir zunächst das Ammoniak. In diesem können alle drei Wasserstoffatome nacheinander ersetzt werden:

1) Durch Alkyle, z. B.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  oder  $\text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  oder  $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{NCH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ .

Diese Körper heißen **Amine** oder **Aminbasen**, sie gleichen vollständig dem Ammoniak selbst, besitzen basischen Charakter, vereinigen sich wie jenes direkt mit Säuren, z. B.  $\text{NH}_3\text{HCl}$  (Ammoniumchlorid);  $\text{NH}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl}$  (Methylammoniumchlorid);  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$  (Dimethylammoniumchlorid);  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$  (Trimethylammoniumchlorid). Es kann sogar in diesen Salzen das H der Säure noch durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden, sodass Verbindungen wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  (Tetramethylammoniumchlorid) entstehen. In diesen Verbindungen kann für das Chlor (ebenso verhalten sich Brom und Jod) das Hydroxyl eintreten und Körper von der Formel  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  (Tetramethylammoniumhydroxyd) bilden.

Das in Wasser gelöste Ammoniak verlangt auch die Formel  $\text{NH}_4(\text{OH})$ , Ammoniumhydroxyd, nur kann eine solche Verbindung nicht isoliert werden, weil sie sofort wieder in Wasser und Ammoniak zerfällt,  $\text{NH}_4(\text{OH}) = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Wenn dagegen die vier H des Ammoniumhydroxyds durch Alkyle ersetzt sind, dann ist die Verbindung beständiger und lässt sich isolieren.

Bei mehrwertigen Alkoholen, z. B.  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  kann der Austausch des Hydroxyls durch Amin nacheinander erfolgen, sodass also in unserm Beispiele die beiden Verbindungen  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$  (Oxäthylamin) und  $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$  (Aethylendiamin) bekannt sind. Es können aber auch beide OH durch den zweiwertigen Ammoniakrest, durch NH, Imin, ersetzt sein, z. B.  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{NH}$ , Aethylenimin.

2) Durch Aldehyd- oder Ketonreste. Da diese Verbindungen eigentlich Dihydroxylkörper sind, so kann in ihnen entweder ein Hydroxyl durch  $\text{NH}_2$  oder beide Hydroxyle durch NH ersetzt werden, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  giebt  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_2$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{NH}$ . Man bezeichnet die erste Klasse als Aldehydammoniake (vergl. S. 51), die

zweite als Imine. Es ist selbstverständlich, dass bei beiden der Wasserstoff des  $\text{NH}_2$  oder  $\text{NH}$  ausserdem durch Alkyl ersetzt werden kann. Namentlich können sehr leicht derartige Imine erhalten werden, z. B.  $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{NC}_2\text{H}_5$ .

3) Durch Säurereste. Hierbei haben wir zu unterscheiden, ob nur das  $\text{OH}$  des Carboxyls  $\text{COOH}$  oder das  $\text{O}$  desselben oder das  $\text{OOH}$ , d. h. sämtliche drei Hydroxyle ausgetauscht sind.

a. Im ersten Fall tritt also an die Stelle des Ammoniakwasserstoffs der einwertige Säurerest  $\text{RCO}$ , z. B.  $\text{NH}_2.\text{CHO}$  (Formamid),  $\text{NH}(\text{CHO})_2$  (Diformamid),  $\text{N}(\text{CHO})_3$  (Triformamid).

Diese Körper heissen **Amide**. Die beiden letzteren (D- und Triformamid) sind von der Ameisensäure noch nicht dargestellt worden, wohl aber von der Essigsäure und anderen Säuren. Die Amide,  $\text{NH}_2.\text{COR}$ , besitzen noch schwach basischen Charakter, durch den Eintritt des Säurerestes ist die säureanziehende Kraft des Ammoniaks fast neutralisiert.

Es kann aber auch der Wasserstoff des Ammoniaks zu gleicher Zeit sowohl durch Alkyle als auch Säurereste (A cycle) ausgetauscht sein, z. B.  $\text{NH}.\text{CH}_3.\text{CHO}$ , Methylformamid,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ , Dimethylformamid etc.

Enthält der mit  $\text{NH}_2$  verbundene organische Rest noch ein Carboxyl,  $\text{COOH}$ , was z. B. der Fall ist, wenn in Dicarbonsäuren nur ein Carboxyl sein  $\text{OH}$  gegen  $\text{NH}_2$  austauscht, so entstehen Verbindungen von schwach saurem Charakter, der Eintritt des  $\text{NH}_2$  vermag nicht die sauren Eigenschaften der Verbindung vollständig aufzuheben. Solche Verbindungen heissen Aminsäuren. So vermag z. B. die Verbindung  $\text{COOH}.\text{COOH}$  (Oxalsäure, s. später) ein oder beide  $\text{OH}$  gegen  $\text{NH}_2$  auszutauschen, und es entsteht im ersten Falle eine Aminsäure:  $\text{COOH}.\text{CONH}_2$ , im andern Falle ein Amid:  $\text{CONH}_2.\text{CONH}_2$ . Aber schon die hypothetische Kohlensäure,  $\text{HO}.\text{CO}.\text{OH}$ , bildet solche zwei Verbindungen, von denen die eine  $\text{HO}.\text{CO}.\text{NH}_2$  Carbaminsäure, die andere  $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}_2$  Carbamid heisst.

Auch bei den mehrwertigen Säuren können jedoch zwei Carboxylhydroxyle durch Imin,  $\text{NH}$ , ersetzt sein, z. B.  $\text{CO}=\text{NH}$

(Carbimid),  $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$  (Succinimid). Verbindungen dieser Art nennt man Imide.

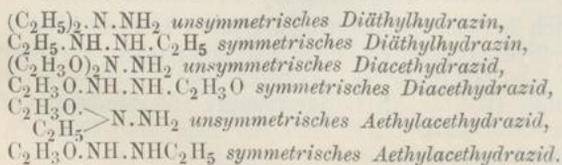
b. Das O der Carboxylgruppen der organischen Säuren ist durch NH ausgetauscht, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{OH}$ . Diese Verbindungen besitzen gleiche Zusammensetzung mit den Amidinen (z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2$ ) und gehen fast immer bei ihrer Entstehung sofort in die Amide über. Nur wenn der Wasserstoff des OH durch Alkyl ersetzt ist, d. h. bei den Estern, sind die Verbindungen dieser Körperklasse beständig, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . Sie heißen Imidoäther oder Iminoäther, besitzen basischen Charakter und unterscheiden sich sehr wesentlich von den gleich zusammengesetzten alkylierten Amidinen. So ist  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  „Acetimidoäther“ völlig verschieden von dem gleich zusammengesetzten  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$  „Aethylacetamid“.

c. Endlich kann sämtlicher Sauerstoff der Carboxylgruppe durch Ammoniakresté ersetzt sein und zwar entweder das O durch NH und das OH durch  $\text{NH}_2$ , sodass Verbindungen entstehen wie  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ , welche Amidine genannt werden, oder an die Stelle des OOH tritt das dreiwertige Stickstoffatom. Dadurch entstehen Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ , welche als Nitrile bezeichnet werden, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  Acetonitril,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  Propionitril,  $\text{HC} \equiv \text{N}$  Formonitril etc.

Wir haben also zu unterscheiden: Amine, Amide, Imine, Imide, Aminsäuren, Amidine, Nitrile.

2) Wie im Ammoniak, können im Hydrazin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , die Wasserstoffatome durch Alkyle, durch Acyle und durch Aldehyd- oder Ketonreste ersetzt sein. Man bezeichnet die durch Alkyl substituierten Hydrazine als Hydrazine, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NHNH}_2$  Aethylhydrazin; die durch Acyle substituierten als Hydrazide, z. B.  $\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$  Acetylhydrazid, endlich die durch Aldehyd- oder Ketonrest substituierten als Hydrazone, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH}_2$  Acetaldehydhydrazon.

Wenn zwei H des Hydrazins durch Alkyl oder Acyl ausgetauscht sind, so existieren je zwei Isomere, z. B.



3) Beim Hydroxylamin,  $H_2N.OH$ , sind schon zwei Isomere möglich, wenn nur ein Wasserstoffatom ersetzt wird, z. B.  $CH_3.HN.OH$   $\beta$ -Methylhydroxylamin und  $H_2N.OCH_3$   $\alpha$ -Methylhydroxylamin, oder  $CH(OH):N.OH$  Formylhydroxamsäure und  $NH_2.OCHO$  Formylhydroxylaminester. Diejenigen Derivate, welche statt H ein Alkyl enthalten, sind schwache Basen, welche mit Säuren zu Salzen sich vereinigen. Dagegen sind die Verbindungen, welche an Stelle von H ein Acyl enthalten, Säuren, sobald in ihnen das OH des Hydroxylamins unverändert ist, während die Verbindungen, welche das H des OH durch Säurereste vertreten haben, neutral sind.

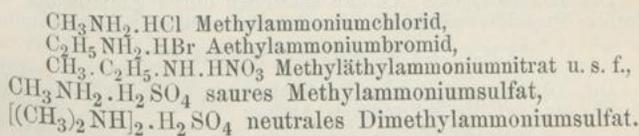
Am leichtesten darstellbar und am wichtigsten sind die Hydroxylaminoderivate, welche einen Aldehyd- oder Ketonrest enthalten und Oxime genannt werden.

4) Endlich leiten sich von der Salpetersäure die Verbindungen  $R.NO_2$ , die Nitroverbindungen (vergl. S. 46) und von der salpetrigen Säure die Nitrosoverbindungen,  $R.NO$ , her, welche später besprochen werden sollen.

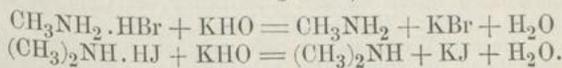
### Amine.

Die Amine werden eingeteilt in primäre, sekundäre und tertiäre Aminbasen, je nachdem ein, zwei oder alle drei H des  $NH_3$  durch Alkyl ersetzt sind, z. B. ist  $C_2H_5NH_2$  eine primäre,  $(CH_3)_2NH$  oder  $\begin{matrix} CH_3 \\ > \\ C_2H_5 \end{matrix} NH$  eine sekundäre,  $(C_2H_5)_3N$  oder  $(CH_3)_3N$  eine tertiäre Aminbase.

Alle drei Klassen von Aminen vereinigen sich wie erwähnt ebenso wie das Ammoniak direkt mit Säuren, z. B.

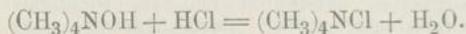


Aus diesen Salzen wird durch Kalilauge das betreffende Amin in Freiheit gesetzt, z. B.



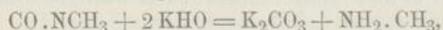
Ist dagegen auch das vierte vertretbare Wasserstoffatom in den Ammoniaksalzen durch Alkyle vertreten, so erhält man die substituierten Ammoniumverbindungen, z. B.  $(CH_3)_4NBr$  Tetramethylammoniumbromid. Aus dieser salz-

artigen Verbindung lässt sich durch Kalilauge eine Aminbase nicht mehr in Freiheit setzen. Jedoch erhält man beim Behandeln derselben mit Silberoxyd eine Base  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , Tetramethylammoniumhydroxyd, welche die Eigenschaften des Ammoniaks nicht mehr zeigt, sondern ihrem ganzen Verhalten nach dem Kaliumhydroxyd an die Seite gesetzt werden muss. Sie besitzt stark basische Eigenschaften und bildet mit Säuren durch Austausch des Hydroxyls gegen Säurereste Salze, z. B.



### Bildungsweisen der Amine.

Die primären Amine entstehen 1) durch Kochen der Isoyansäureester mit Kalilauge, z. B.



2) durch Reduktion der Nitroverbindungen mittels nascierendem Wasserstoffs:  $\text{CH}_3.\text{NO}_2 + 6 \text{H} = \text{CH}_3.\text{NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,

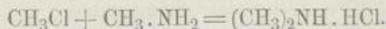
3) durch Reduktion der Cyanverbindungen mit nascierendem Wasserstoff, z. B.  $\text{CH}_3.\text{CN} + 4 \text{H} = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ ,

4) durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf die Säureamide der nächst höheren Reihe, so entsteht aus Acetamid,  $\text{CH}_3.\text{CONH}_2$ , Methylamin,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ :



5) entstehen sie als Halogensalze durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloride, Bromide und Jodide der Alkyle:  $\text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{HJ}$ .

Die sekundären Amine entstehen durch Einwirkung der Chloride, Bromide und Jodide der Alkyle auf die primären Amine:



Die tertiären Amine entstehen durch Einwirkung der Chloride etc. auf die sekundären Amine:

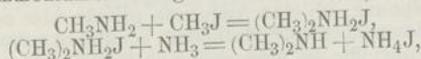


Endlich entstehen die Halogensalze der substituierten Ammoniumbasen durch weitere Einwirkung der Chloride etc. auf die tertiären Amine:  $\text{CH}_3\text{J} + (\text{CH}_3)_3\text{N} = (\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ .

Auf diesem Wege ist es also möglich, von dem primären Amin ausgehend bis zum völlig substituierten Ammonium hinaufzusteigen.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride, Bromide und Jodide der primären Alkohole entstehen nicht allein die primären Amine, sondern es erstreckt sich die Reaktion meist bis zu den vierfach substituierten Ammoniumverbindungen. Diese

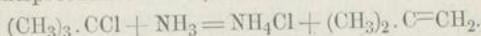
Thatsache findet ihre Erklärung darin, dass zunächst zwar das Salz des primären Amins entsteht, dass aber das so entstandene Salz durch das noch vorhandene Ammoniak zum Teil zu Ammoniumsalz und freier Aminbase sich umsetzt:  $\text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_3\text{J}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{J}$ , und diese sich mit dem Chlorid etc. zu dem Salz des sekundären Amins vereinigt, welches seinerseits wiederum teilweise durch das Ammoniak zu sekundärem Amin und Ammoniumsalz umgesetzt wird:



das abermals mit dem Chlorid, Bromid oder Jodid sich vereinigt u. s. f.

Das Chlorid, Bromid oder Jodid eines sekundären Alkohols liefert mit Ammoniak nur die primäre Aminbase, zum Teil spaltet es Halogenwasserstoff ab und verwandelt sich in ein Olefin. So erhält man aus Isopropylchlorid und Ammoniak Isopropylaminsalz und Propylen.

Die Haloidverbindungen der tertiären Alkohole werden durch Ammoniak überhaupt nicht in Aminbasen übergeführt, sondern spalten Halogenwasserstoff ab und liefern neben Ammoniumsalz das entsprechende Olefin, z. B.



Von einzelnen Aminbasen seien hier nur erwähnt:

**Methylamin**,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  oder  $\text{CH}_5\text{N}$ , ein einige Grade unter  $0^\circ$  zu einer Flüssigkeit sich kondensierendes und bei  $-6^\circ$  siedendes, mit gelber Flamme brennbares Gas von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser sehr löslich, mit Chlorwasserstoffsäure weisse Nebel bildend und mit Säuren zu krystallisierenden Salzen sich verbindend.

**Dimethylamin**,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ , farblose, bei  $7^\circ$  siedende ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

**Trimethylamin**,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ , in der Natur (in vielen Pflanzen wie im *Chenopodium vulvaria*, in den Blüten des Birnbaums, des Weissdorns etc. und als Zersetzungsprodukt verschiedener Tier- und Pflanzenstoffe, namentlich in der Heringslake) vorkommend, siedet bei  $3,5^\circ$ .

Die Salze dieser Aminbasen sind fast sämtlich in Wasser und Alkohol leicht löslich.

**Tetramethylammoniumjodid**,  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ . Weisse, in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle. Mit feuchtem Silberoxyd digeriert, entsteht daraus **Tetramethylammoniumhydroxyd**,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , eine weisse zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften, welche gut krystallisierende Salze bildet.

**Aethylamin**,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)$ , farblose ammoniakalisch riechende, bei  $18^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Diäthylamin**,  $(C_2H_5)_2NH$  oder  $C_4H_{11}N$ , siedet bei  $56^\circ$ .

**Triäthylamin**,  $(C_2H_5)_3N$  oder  $C_6H_{15}N$ , siedet bei  $90^\circ$ .

**Teträthylammoniumjodid**,  $(C_2H_5)_4N, NJ$ , eine weisse Krystallmasse, aus welcher Teträthylammoniumhydroxyd,  $(C_2H_5)_4N.OH$ , erhalten werden kann.

**Propylamin**,  $C_3H_7NH_2$ , siedet bei  $49^\circ$ ; **Isopropylamin**,  $C_3H_7NH_2$ , siedet bei  $32^\circ$ ; **Allylamin**,  $CH_2=CH.CH_2NH_2$ , siedet bei  $58^\circ$ ; **Propargylamin**,  $CH\equiv C.CH_2NH_2$ , nur in Salzen bekannt.

Zur Erkennung, ob eine Aminbase primär oder sekundär oder tertiär ist, können folgende Methoden benutzt werden.

1) Man führt die zu untersuchende Base in das vierfach substituierte Ammoniumsalz über. So liefert die Base  $C_3H_9N$ , welche Trimethylamin,  $(CH_3)_3N$  (tertiär), Aethylmethylamin,  $C_2H_5.CH_3.NH$  (sekundär), oder auch Propylamin,  $C_3H_7NH_2$  (primär), sein kann, beim Erwärmen mit Aethyljodid im ersten Falle eine Verbindung  $(CH_3)_3.C_2H_5.NJ = C_5H_{14}NJ$ , im zweiten Falle  $C_2H_5.CH_3.(C_2H_5)_2NJ = C_7H_{15}NJ$ , im dritten Falle  $C_3H_7.(C_2H_5)_3NJ = C_9H_{22}NJ$ , also drei voneinander unterschiedene Körper, da tertiäre Basen nur ein, sekundäre zwei und primäre Amine drei Aethyle aufzunehmen vermögen.

2) Man oxydiert die Base mit Kaliumpermanganat. Hierbei entstehen Ammoniak und die dem Alkyl entsprechende Säure. So liefert  $(CH_3)_3N = C_3H_9N$  lediglich Ameisensäure oder Kohlensäure,  $CH_3.C_2H_5NH = C_3H_9N$  Essigsäure und Kohlensäure, dagegen  $C_3H_7NH_2 = C_3H_9N$  Propionsäure.

3) Primäre Amine geben mit Chloroform und Kalilauge Carbylamine, primäre und sekundäre Aminbasen können in Senföle verwandelt werden, tertiäre geben in beiden Fällen negatives Resultat.

Bemerkenswert ist das Verhalten der salpetrigen Salze. Bekanntlich wird das salpetrige Ammonium schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt zu Stickstoff und Wasser:  $NH_4.NO_2 = N_2 + 2H_2O$ .

Analog verhält sich das salpetrige Salz der primären Aminbasen, deren wässrige Lösungen ebenfalls beim Kochen zersetzt werden, nur dass nicht zwei Moleküle Wasser, sondern ein Molekül Alkohol und ein Molekül Wasser neben Stickstoff entstehen:  $N(CH_3)H_3.NO_2 = N_2 + CH_3OH + H_2O$ .

Um eine solche Zersetzung herbeizuführen, genügt es, die Lösung irgend eines Salzes der Aminbase mit einer Lösung von salpetrigen Kalium zu kochen.

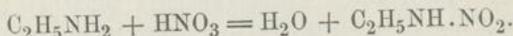
Anders verhalten sich die sekundären Aminbasen. Kocht man die wässrige Lösung eines Salzes derselben mit Kaliumnitritlösung, so entsteht neben Wasser eine eigentümliche Verbindung, eine sog. Nitrosoverbindung der Base, ein Nitrosamin:  $N(CH_3)_2H_2NO_2 = H_2O + N(CH_3)_2NO$ .

Die salpetrigen Salze der tertiären Aminbasen werden nur schwierig zersetzt und geben schliesslich dieselben Nitrosoverbindungen wie die der sekundären Aminbasen.

Die Nitrosamine sind in Wasser nicht lösliche indifferenten, meist hochsiedende Öle, welche durch Kochen mit Salzsäure in sekundäre Aminbase und salpetrige Säure wieder gespalten werden.

Bei der Reduktion der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Hydrazinverbindungen, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO} + 4\text{H} = \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ , Dimethylhydrazin.

Durch konzentrierte Salpetersäure werden die primären Aminbasen in Nitramine übergeführt:

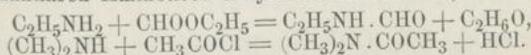


Die Nitramine sind feste Körper, welche schwach saure Eigenschaften besitzen, indem sie den am Stickstoff noch vorhandenen Wasserstoff durch Metalle ersetzen lassen.

Den Nitraminen isomer sind die **Isonitramine**, welche durch Einwirkung von Stickoxyd auf mit Natriumalkoholat versetzte Ketone und Ketonensäureester entstehen, die neben dem CO wenigstens eine CH-Gruppe enthalten. Wahrscheinlich besitzen sie die Konstitution  $\text{R}\cdot\text{CH} < \begin{matrix} \text{N}(\text{OH})\cdot\text{NO} \\ \text{R} \end{matrix}$ .

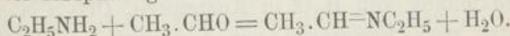
In freiem Zustande sind sie schwache, unbeständige Säuren, welche leicht in salpetrige Säure und Hydroxylaminderivate zerfallen.

Mit Säurechloriden und Säureestern liefern die primären und sekundären Aminbasen alkylierte Säureamide, z. B.



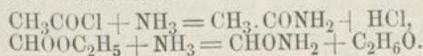
Durch Chlor, Brom oder Jod wird in primären und sekundären Aminbasen der Wasserstoff am Stickstoff durch Halogen ersetzt, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$ . Es sind diese „Halogenamine“ unbeständige, stechend riechende Oele.

Mit Aldehyden verbinden sich die primären Amine sehr leicht unter Abspaltung von Wasser, z. B.



## Amide.

Die Amide entstehen sehr leicht durch Einwirkung von Ammoniak oder von Aminbasen auf die Säurechloride, Säureanhydride und Säureester:



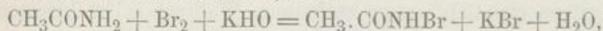
Die sekundären Säureamide entstehen durch Erhitzen der primären Amide mit Säureanhydriden:  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ; die tertiären durch Erhitzen der Nitrile mit den Säureanhydriden:  $\text{CH}_3\text{CN} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = (\text{CH}_3\text{CO})_3\text{N}$ .

Es sind feste, in ihren niederen Gliedern in Wasser lösliche, hochsiedende Körper, welche geringe basische Eigen-

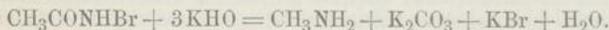
schaften besitzen und leichter sich zersetzen als die Aminbasen. So werden sie durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak und die Säure zerlegt:  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$ , durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in das Nitril verwandelt:  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 = \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ , durch Phosphorchlorid zunächst in Amidchlorid  $\text{R}.\text{CCl}_2.\text{NH}_2$  übergeführt, welches jedoch sofort  $2\text{HCl}$  abspaltet und in Nitril übergeht, endlich durch Brom und Kalilauge in das Amin der nächst niederen Alkylreihe verwandelt:

aus  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  entsteht Methylamin,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

Diese eigentümliche Reaktion verläuft in der Weise, dass sich zunächst das Bromamid bildet, z. B.



welches durch die Lauge sich weiter zersetzt zu Carbonat und Aminbase:



**Formamid**,  $\text{CHONH}_2$ , ist eine farblose, bei  $194^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche mit Quecksilberoxyd das Quecksilberformamid,  $(\text{CHONH})_2\text{Hg}$ , (weisse, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse) liefert.

**Acetamid**,  $\text{CH}_3.\text{CONH}_2$ , wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther oder auf Acetylchlorid oder endlich durch Destillation von essigsauerm Ammonium: ( $\text{CH}_3.\text{COONH}_4 = \text{CH}_3.\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) erhalten und ist eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz, die bei  $82^\circ$  schmilzt und bei  $222^\circ$  siedet. Phosphorsäureanhydrid verwandelt es durch Entziehung von  $\text{H}_2\text{O}$  in Acetonitril,  $\text{CH}_3.\text{CN}$ .

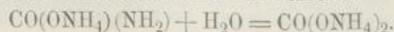
Erhitzt man Essigsäure mit Acetonitril, so erhält man Diacetamid,  $(\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{NH}$ , welches bei  $59^\circ$  schmilzt und bei  $210-215^\circ$  siedet.

Erhitzt man Essigsäureanhydrid mit Acetonitril, so entsteht Triacetamid,  $(\text{CH}_3.\text{CO})_3\text{N}$ , eine bei  $78^\circ$  schmelzende Substanz.

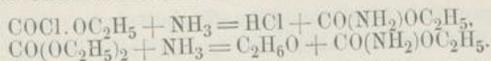
Die vielen alkylierten Acetamide können hier übergangen werden, ebenso wie die vielen Amide der höheren Fettsäuren.

Wichtig sind die von der Kohlensäure,  $\text{CO}(\text{OH})_2$ , sich ableitenden Amine: Carbaminsäure,  $\text{HO}.\text{CONH}_2$ , und Carbamid,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

**Carbaminsäure**,  $\text{HO}.\text{CO}.\text{NH}_2$ , ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen und Estern bekannt. Das Ammoniumsalz entsteht, wenn trockene Kohlensäure und trockenes Ammoniakgas zusammenkommen:  $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{ONH}_4)(\text{NH}_2)$ . Durch Wasser wird es zu Ammoniumcarbonat zersetzt:



Die Ester der Carbaminsäure heissen **Urethane**. Sie werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlensäureester oder auf Kohlensäureester in der Kälte dargestellt:



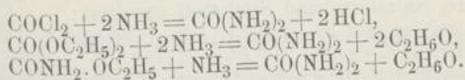
Sie entstehen auch beim Einleiten von Chloreyan,  $\text{CNCl}$ , in Alkohole:  $\text{CNCl} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CO}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , sind schön krystallisierende, beim Erhitzen sich verflüchtigende Verbindungen, welche beim Erwärmen mit Ammoniak in Carbamid übergehen.

Das gewöhnliche Urethan ist der Carbaminsäure-äthylester,  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$ , welches bei  $50^\circ$  schmilzt und bei  $184^\circ$  siedet.

Wird bei den eben erwähnten Reaktionen statt des Ammoniaks eine primäre oder sekundäre Aminbase angewendet, so erhält man die Alkylurethane, z. B.  $\text{CO}(\text{NHCH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ , Methylcarbaminsäureäthylester etc. Mit Aldehyden verbinden sich die Urethane meist unter Abspaltung von Wasser, so bildet Acetaldehyd das Aethylidendiurethan,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHC} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , das Chloral dagegen Chloralurethan,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NHC} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , welches bei  $103^\circ$  schmilzt.

**Carbamid, Harnstoff**,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Der Harnstoff, von Rouelle 1773 im Harn entdeckt, von Wöhler 1828 als erste organische Substanz künstlich dargestellt, kommt im Harn aller Säugetiere, besonders dem der Fleischfresser vor und findet sich ausserdem im Blute, in der Leber, der Galle, der Lymphe und bei pathologischen Zuständen in allen tierischen Flüssigkeiten. Er kann dargestellt werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen,  $\text{COCl}_2$ , oder auf Kohlensäureester oder auf Carbaminsäureester:



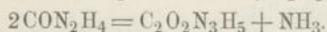
Es sind dies die gebräuchlichsten Darstellungsmethoden aller Säureamide. Es entsteht ferner beim Auflösen von cyansaurem Ammonium,  $\text{CON} \cdot \text{NH}_4$ , in Wasser:  $\text{CON} \cdot \text{NH}_4 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . In diesem Falle findet nur eine Umlagerung der Atome statt. So wurde er von Wöhler 1828 erhalten.

Der Harnstoff krystallisiert in vierseitigen, rhombischen, gestreiften Prismen, die bei  $130^\circ$  schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist geruchlos und von bitterem

und kühlendem, dem des Salpeters ähnlichen Geschmack. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem gleichen Gewicht Wassers unter bedeutender Temperaturerniedrigung auf, dagegen bei 100° in allen Verhältnissen, ist auch in Alkohol leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether. Seine Lösung reagiert nicht auf Lakmus. Er verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen. Der salpetersaure Harnstoff,  $\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ , ist schwer löslich in Wasser und in Salpetersäure, daher geeignet zur Abscheidung des Harnstoffs aus seinen Lösungen.

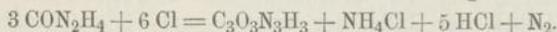
**Zersetzungen des Harnstoffs.** Der Harnstoff erleidet zweierlei Arten von Zersetzungen. Entweder wird aus einem oder aus zwei Molekülen Harnstoff ein Mol. Ammoniak abgespalten ( $\text{CON}_2\text{H}_4 - \text{NH}_3 = \text{CONH}$ ;  $2 \text{CON}_2\text{H}_4 - \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_5$ ), oder es treten die Elemente von einem Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zum Harnstoffmolekül hinzu und veranlassen eine Spaltung desselben zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  ( $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ ).

Beim Erhitzen auf 150°–170° zersetzt sich der Harnstoff unter Ammoniakentwicklung zu Biuret,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ :



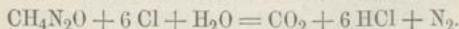
Das **Biuret**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Seine Lösung giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine tief violette Färbung (Biuretreaktion).

Durch Chlor wird Harnstoff in Cyanursäure,  $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{O}_3$ , (s. später), Salmiak, Salzsäure und Stickstoff zerlegt:



Hierbei findet zunächst die Spaltung von 3  $\text{CON}_2\text{H}_4$  in 3  $\text{CONH}$  ( $= \text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ) und 3  $\text{NH}_3$  statt. Letztere werden aber durch das Chlor weiter zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5  $\text{HCl}$  und 2  $\text{N}$  zerlegt.

Bei Gegenwart von Wasser wird er jedoch durch Chlor zu Kohlensäure, Salzsäure und Stickstoff oxydiert:



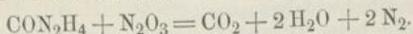
Hierbei findet die zweite Art von Zersetzung des Harnstoffs unter gleichzeitiger Zerstörung des Ammoniaks zu  $\text{HCl}$  und  $\text{N}$  statt.

Beim Erwärmen mit Silbernitratlösung oder mit Phosphorsäureanhydrid oder beim Erhitzen für sich zerfällt der Harnstoff in Ammoniak und Cyansäure:  $\text{CON}_2\text{H}_4 = \text{CONH} + \text{NH}_3$ .

Beim Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck, ferner beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird Harnstoff in kohlensaures Ammonium übergeführt:  $\text{CON}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff schnell und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn faulende Stoffe, wie z. B. in Harn, zugegen sind.

Durch Salpetrigsäureanhydrid zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff:



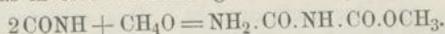
Auch hierbei erfolgt die Zersetzung zunächst in  $\text{CO}_2$  und  $2\text{NH}_3$ , und letzteres wird durch  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Stickstoff und Wasser zerlegt.

Verbindungen, in denen der Wasserstoff des Harnstoffs durch Alkohol- oder Säurereste ersetzt ist, sind äusserst zahlreich; erwähnt seien z. B. *Methylharnstoff*,  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  (Schp. 102°), *Dimethylharnstoff*,  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCH}_3$  (Schp. 100°), *Isodimethylharnstoff*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  (Schp. 180°), *Trimethylharnstoff*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCH}_3$  (Schp. 75°), *Tetramethylharnstoff*,  $\text{CON}_2(\text{CH}_3)_4$  (flüssig), *Acetylharnstoff*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  (Schp. 214°), *Diacetylharnstoff* etc.

Diese substituierten Harnstoffe können dargestellt werden:

1) durch Erhitzen von Harnstoff mit Aminbasen, mit Säurechloriden und Säureanhydriden; 2) durch Kochen von cyansaurem Kalium mit den schwefelsauren Salzen der Aminbasen; 3) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aminbasen.

Vom Harnstoff leitet sich ferner ab die Allophansäure,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$  oder  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{COOH}$ , deren Ester entstehen, wenn Cyansäuregas in einen Alkohol geleitet wird, z. B.



**Thiocarbaminsäure**,  $\text{CO}(\text{SH})(\text{NH}_2)$ , entsprechend der Carbaminsäure,  $\text{CO}(\text{OH})(\text{NH}_2)$ , in freiem Zustande unbekannt, entsteht als leicht zersetzliches Ammoniumsalz beim Einleiten von Kohlenoxysulfid,  $\text{COS}$ , in alkoholisches Ammoniak. Ihre Ester, z. B.  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$ , entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Dithiokohlensäureester. Diesen isomer sind die **Thiourethane** oder **Xanthogenamide**, z. B.  $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ , welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die Xanthogensäureester sich bilden (vergl. S. 81).

**Dithiocarbaminsäure**,  $\text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$ , in freiem Zustande sehr unbeständig, wird als Ammoniumsalz durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisches Ammoniak erhalten.

**Thiocarbamid**, **Thioharnstoff**,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , entsprechend dem Harnstoff,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , wird aus sulfocyansaurem Ammonium dargestellt:  $\text{CSN}(\text{NH}_4)$  setzt sich um zu  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , wie cyansaures Ammonium,  $\text{CON}\cdot\text{NH}_4$ , zu Harnstoff,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , sich umsetzt. Trockenes Ammoniumsulfocyanat wird längere Zeit im Oelbade auf ca. 160° erhitzt, wobei es sich stets nur zum Teil in Thioharnstoff umwandelt. Der Thioharnstoff krystallisiert in langen, farblosen, bei 172° schmelzenden Nadeln oder Prismen. Er verbindet sich wie Harnstoff mit Säuren. Beim Erhitzen mit

Wasser auf  $140^{\circ}$  verwandelt er sich wieder in Ammoniumsulfocyanat, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Ebenso wie beim Harnstoff können beim Thioharnstoff die vier H durch Alkyle ausgetauscht sein. Diese alkylierten Thioharnstoffe entstehen durch Vereinigung von Ammoniak oder Aminbasen mit Senfölen und beim Erhitzen der Dithiocarbaminsäureester.

Im Harnstoff kann der Sauerstoff noch durch Imin, NH, ersetzt sein:  $C(NH)(NH_2)_2$ . Diese Verbindung ist das

**Guanidin**,  $CN_3H_5$  oder  $C(NH)(NH_2)_2$ . Es ist zuerst durch Zersetzung des Guanins erhalten worden und entsteht aus Cyanamid  $CNH.NH$  und Salmiak:  $CNH.NH + NH_4Cl = C(NH)(NH_2)_2.HCl$ .

Dargestellt wird es durch Erhitzen des sulfocyanösen Ammoniums,  $CSN.NH_4$ , auf  $180^{\circ}$ - $190^{\circ}$ .

Zuerst verwandelt sich das sulfocyanöse Ammonium in Thioharnstoff (s. oben), dieses spaltet  $H_2S$  ab und geht in Cyanamid über, welches seinerseits mit sulfocyanösem Ammonium zu sulfocyanösem Guanidin sich umlagert: 1)  $CSN.NH_4 = CS(NH_2)_2$ ; 2)  $CS(NH_2)_2 = H_2S + C(NH)NH$ ; 3)  $C(NH)NH + CSNH.NH_3 = C(NH)(NH_2)_2.CSNH$ .

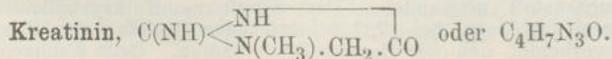
Es ist ein leicht löslicher, stark basischer Körper, der Kohlensäure aus der Luft anzieht. Das salpetersaure Salz,  $CH_5N_3.HNO_3$ , ist schwer löslich.

Durch konzentrierte Salpetersäure wird das Guanidin in Nitroguanidin,  $NH_2.C(NH).NH.NO_2$  (bei  $230^{\circ}$  schmelzende Nadeln), übergeführt, welches bei der Reduktion in Aminoguanidin,  $NH_2.C(NH).NH.NH_2$ , übergeht.

Selbstverständlich können auch im Guanidin die Wasserstoffatome durch Alkyle und durch andere Radikale ausgetauscht werden. Alkylguanidine entstehen durch Erhitzen von salzsauren Aminen mit Cyanamid. Von Wichtigkeit ist das in der Natur vorkommende Guanidinderivat:

**Kreatin** (Methylguanidinessigsäure),  $C_4H_9N_3O_2$  oder  $NH_2.C(NH).N(CH_3).CH_2.CO_2H$ . Es kommt im Muskelsafte der Pflanzenfresser vor, krystallisiert in wasserhellen rhombischen Säulen mit einem Molekül  $H_2O$ , das bei  $100^{\circ}$  entweicht, besitzt einen bitter salzigen Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und hat schwach basische Eigenschaften.

Mit verdünnten Säuren erhitzt, spaltet es die Elemente des Wassers ab und liefert



Das Kreatinin kommt im Harn und in den Muskeln der Menschen, Pferde, Hunde etc. vor, krystallisiert in rhombischen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich, reagiert alkalisch und besitzt stark basische Eigenschaften. Charakteristisch ist eine schwer lösliche Verbindung, welche es mit Chlorzink bildet:  $(C_4H_7N_3O)_2 \cdot ZnCl_2$ .

Kocht man Kreatin mit verdünnten Alkalien, so zerfällt es in Methylglycocol,  $NH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , und Harnstoff, welcher seinerseits in Kohlensäure und Ammoniak sich zerlegt.

In gleicher Weise ein Zersetzungsprodukt des Kreatins ist das Methyluramin oder Methylguanidin,  $C_2H_7N_3$ , oder  $NH_2 \cdot C(NH) \cdot NHCH_3$ , eine zerfliessliche, stark basische Substanz.

Erhitzt man ein fettsaures Salz des Guanidins, so entweicht Wasser und Ammoniak, und es entstehen die Guanamine, z. B. entsteht aus ameisensaurem Guanidin das Formoguanamin,

$C_3H_5N_5$  oder  $HC \begin{matrix} \diagup N=C(NH_2) \\ \diagdown N-C(NH_2) \end{matrix} N$ , aus essigsäurem Guanidin das

Acetguanamin,  $C_4H_7N_5 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N=C(NH_2) \\ \diagdown N-C(NH_2) \end{matrix} N$ , feste, hochschmelzende Substanzen, welche gleiche Konstitution mit den Cyanurverbindungen besitzen (s. später).

Wie oben erwähnt, werden die Amide durch Phosphor-pentachlorid in die sog. Amidchloride,  $R \cdot CCl_2 \cdot NH_2$ , übergeführt, indem der Sauerstoff der Amide durch 2 Cl ausgetauscht wird. Diese Amidchloride sind äusserst unbeständige Verbindungen. Durch Wasser werden sie sofort in Amide zurückverwandelt. Auch in trockenem Zustande spalten sie sofort Salzsäure ab und verwandeln sich zunächst in Imidchloride,  $R \cdot CCl=NH$ , schliesslich in Nitrile,  $R \cdot C \equiv N$ . Nur wenn die beiden H des  $NH_2$  im Amid durch Alkyle ersetzt sind, sind die Amidchloride etwas beständiger, z. B.  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . In gleicher Weise ist bei den einfach alkylierten Säureamiden das Imidchlorid etwas beständiger. Auch die Imidchloride werden durch Wasser sofort in Amide, durch Schwefelwasserstoff in Thiamide,  $RCSNH_2$ , durch Ammoniak und Aminbasen in Amidine verwandelt.

Die Thiamide,  $RCS \cdot NH_2$  entstehen durch Vereinigung der Nitrile mit Schwefelwasserstoff und sind feste, leicht zersetzbare Verbindungen.

### Imine, Imide, Nitrile.

Die von den Aldehyden sich ableitenden Imine,  $R \cdot CH=NH$ , sind nur in wenigen Gliedern bekannt. Wie oben S. 51 erwähnt ist, verbinden sich die Aldehyde mit Ammoniak zu Aldehyd-ammoniak:  $R \cdot CHO + NH_3 = R \cdot CH(OH) \cdot NH_2$ .

Aus diesen Aldehydammoniak kann durch Abspaltung von Wasser nur in seltenen Fällen das Imin gewonnen werden, so

aus dem Chloralammoniak,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{NH}_2$ , aus welchem Chloralimin oder Chloralimid,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}=\text{NH}$ , erhalten worden ist, welches freilich sofort sich zu zwei trimolekularen Imiden,  $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CHNH})_3$ , polymerisiert. Mit Silbernitrat liefern aber die Aldehyde leicht zersetzliche krystallinische Verbindungen, welche als Verbindungen von Imiden mit Silbernitrat betrachtet werden können. So entsteht z. B. auf Zusatz von Silbernitrat zu mit Ammoniak versetztem Acetaldehyd ein krystallinischer weisser Niederschlag  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHNH})_2 \cdot \text{AgNO}_3$ , der beim Erwärmen unter Abscheiden von metallischem Silber sich zersetzt.

Dagegen liefern die Aldehyde mit primären Aminbasen sehr leicht die alkylierten Imine, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{NC}_2\text{H}_5$ , welche durch Säuren in die Aldehyde und Amine wieder zerfallen.

Imine, bei denen das NH mit zwei Kohlenstoffatomen des zweiwertigen Radikals verbunden ist, z. B.  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$  Aethylenimin, werden wir später bei den entsprechenden mehrwertigen Alkoholen abhandeln.

Imine, welche von Ketonen sich ableiten, z. B.  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}=\text{NH}$ , sind nicht bekannt. Durch Ammoniak erleiden die Ketone eigentümliche Kondensationen. So liefert das Aceton mit Ammoniak Diacetonamin,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , und Triacetonamin,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , indem

das Aceton zunächst in Acetol,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (s. S. 58) sich verwandelt, welches sein OH gegen  $\text{NH}_2$  austauscht und noch weiter sich kondensiert.

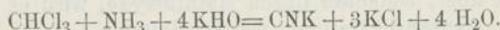
Leichter entstehen die Imide zweiwertiger Säuren, welche erst bei diesen letzteren besprochen werden sollen, z. B. aus der Bernsteinsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$  das Succinimid  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$ . Das wichtigste Imid ist das der Kohlensäure,  $\text{CO}=\text{NH}$ , welches Cyansäure heisst und noch wichtiger das Imid des Kohlenoxyds,  $\text{C}=\text{NH}$ , welches nicht nur gleich zusammengesetzt, sondern identisch ist mit dem Nitril der Ameisensäure,  $\text{CH}=\text{N}$ , mit der Blausäure.

**Blausäure, Cyanwasserstoffsäure** (*Acidum hydrocyanatum*),  $\text{CNH}$  oder  $\text{CyH}$ , kommt in freiem Zustande in einigen tropischen Pflanzen vor.\*) Sie ist ferner das Zersetzungsprodukt einiger hoch konstituierter Verbindungen, welche in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen und Pfirsichen, den Blüten und Blättern der Amygdaleen etc. vorkommen.

\*) So enthält der in Java einheimische Baum *Pangium edule* in den frischen Blättern etwa 0,34 Proz. Blausäure.

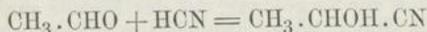
Sie ist zuerst aus dem „Berliner Blau“ dargestellt worden und hat den Namen Blausäure erhalten, wie das aus dem Kochsalze dargestellte HCl als Salzsäure bezeichnet worden ist. Man hat noch weiter das CHN oder H(CN) dem HCl an die Seite gestellt, weil das H nicht nur durch Metalle, sondern auch durch Radikale leicht ersetzbar ist, hat der Atomgruppe CN den von *κυάνεος* (blau) hergeleiteten Namen Cyan gegeben, schreibt sie zuweilen Cy und bezeichnet die Verbindungen, welche die Gruppe CN enthalten, als Cyanverbindungen, und die Säure HCN selbst als Cyanwasserstoffsäure.

Die Kaliumverbindung KCN bildet sich aus den drei Elementen, wenn dieselben in sehr hoher Temperatur zusammentreffen; die Ammoniumverbindung, wenn Ammoniak über glühende Kohlen geleitet wird. Die Blausäure kann also aus unorganischen Stoffen gebildet werden. Ihre Ammoniumverbindung entsteht ferner beim Erhitzen von Ameisensäurem Ammonium:  $2\text{CHO}_2(\text{NH}_4) = \text{CN}(\text{NH}_4) + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ferner bildet sich Cyannatrium, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe mit Natrium erhitzt werden. (Qualitative Reaktion auf Stickstoff.) Endlich entsteht die Ammoniumverbindung der Blausäure, wenn zu einer Mischung von Chloroform und alkoholischem Ammoniak Kaliumhydroxyd gesetzt wird:

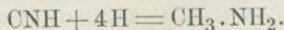


Dargestellt wird sie durch Kochen des gelben Blutlaugensalzes,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei  $27^\circ$  siedet, bei  $-15^\circ$  erstarrt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist und, angezündet, mit blauer Flamme brennt. Sie ist äusserst giftig. In verdünntem Zustand verursacht ihr Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert, unangenehmes Kratzen im Schlunde und Schwindel. Sie zersetzt sich, wenn sie nicht vollkommen rein ist, beim Aufbewahren nach kurzer Zeit, besser hält sich ihre Lösung in Wasser und namentlich dann, wenn ein Tropfen Schwefelsäure oder ein Stückchen Phosphor zur Lösung hinzugesetzt wird. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffgas verbindet sie sich zu weissen, festen Verbindungen, mit Aldehyden und Ketonen zu Cyanhydrinen, z. B.



und mit Wasserstoff *in statu nascendi* zu Methylamin



Die kleinsten Mengen Blausäure erkennt man daran, dass sie nach Zusatz von Natronlauge mit Eisensulfat und etwas Eisenchlorid versetzt beim Ansäuern mit Salzsäure einen tiefblauen Niederschlag (Berliner Blau) liefert.

Obwohl die Blausäure Lakmuspapier kaum rötet, ist sie doch eine ausgesprochene Säure, ihr Wasserstoff tauscht sich leicht gegen Metalle aus. Die wichtigsten Salze sind:

**Kaliumcyanid, Cyankalium, KCN oder KCy**, welches man durch Schmelzen von entwässertem, gelbem Blutlaugensalz unter Luftabschluss darstellt. Es krystallisiert in Würfeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Seine wässrige Lösung zersetzt sich schnell zu Ameisensäurem Kalium und Ammoniak und einer braunen amorphen Masse:  $\text{CNK} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CHKO}_2 + \text{NH}_3$ .

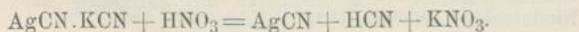
Die in der Luft enthaltene Kohlensäure macht aus dem Cyankalium Blausäure frei, daher riecht das Cyankalium stets nach Blausäure. In trockenem Zustande ist es gegen Hitze, wenn der Sauerstoff der Luft nicht hinzutreten kann, sehr beständig, kann geschmolzen, sogar bei Luftabschluss in sehr hoher Temperatur verflüchtigt werden; bei Gegenwart von Luft aber, schneller durch Metalloxyde, wird es beim Erhitzen in cyansaures Kalium umgewandelt ( $\text{CNK} + \text{O} = \text{CNOK}$ ), mit Schwefel oder Schwefelmetallen erhitzt, giebt es Sulfo-cyankalium:  $\text{CNK} + \text{S} = \text{CNSK}$ . Durch sein Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, ist es ein starkes Reduktionsmittel. (Es findet in den Gewerben vielfach Anwendung.)

**Cyanammonium, CN(NH<sub>2</sub>)**, wird aus Cyankalium mittels Chlorammonium dargestellt, sublimiert bei 36° und ist äusserst giftig.

**Cyanquecksilber, Hg(CN)<sub>2</sub>**, durch Auflösen von gefällttem Quecksilberoxyd in warmer verdünnter Blausäure zu erhalten, krystallisiert in farblosen Prismen, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind und beim Erhitzen in Quecksilber und in Cyan (und Paracyan) zerfallen.

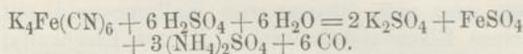
**Cyansilber, CNAg**, durch Fällen von Cyankalium mittels Silbernitrat darstellbar, ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, löslich in überschüssigem Cyankalium, damit eine schön krystallisierende Doppelverbindung, CNAgCNK, bildend. Man benutzt dieses Doppelsalz zur galvanischen Versilberung, wie das Cyandoppelsalz des Goldes zur Vergoldung, das des Nickels zur Vernickelung.

Wie das Silber, bilden nämlich alle Schwermetalle (mit Ausnahme des Quecksilbers) in Wasser unlösliche Cyanide, jedoch mit Cyankalium in Wasser leicht lösliche Doppelcyanide, sodass sich diese Cyanide in einer Cyankaliumlösung leicht lösen. Die meisten dieser Doppelsalze werden durch Säuren unter Abscheidung des unlöslichen Metalleyanids und Bildung freier Blausäure und des der zugesetzten Säure entsprechenden Kaliumsalzes zersetzt, z. B.

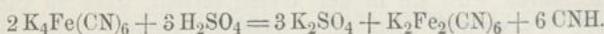




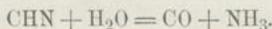
Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt es sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd:



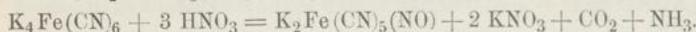
Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, liefert es Blausäure (neben einer unlöslichen Verbindung, Ferrocyan-eisenkalium):



Im ersten Falle wird die sich bildende Blausäure im Entstehungsmoment in Kohlenoxyd und Ammoniak zerlegt:



Durch oxydierende Mittel (Chlor in wässriger Lösung) werden zwei Molekülen Ferrocyanalkium zwei Atome Kalium entzogen, und es wird Ferricyanalkium oder rotes Blutlaugensalz gebildet:  $2 \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Cl}_2 = 2 \text{KCl} + \text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$ ; durch Salpetersäure wird das gelbe Blutlaugensalz in Nitroprussidkalium,  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})$ , übergeführt:



Auf Zusatz konzentrierter Salzsäure erhält man aus dem Ferrocyanalkium die **Ferrocyanwasserstoffsäure**,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , in langen, weissen Nadeln. Sie ist eine starke Säure, welche an der Luft durch Bildung von Berliner Blau sich rasch bläut.

**Berliner Blau**, Ferrocyan-eisen,  $(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , Ferrieisencyanür, entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid zu irgend einem löslichen Ferrocyanalze als tiefblauer Niederschlag, welcher in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist und zur Erkennung des Blutlaugensalzes benutzt werden kann. Da aber alle Cyanverbindungen leicht in Blutlaugensalz übergeführt werden können (durch Erwärmen mit Kaliumhydroxyd und Eisensulfat), so dient die Erzeugung des Berliner Blau als Erkennungsmittel für sie ganz allgemein.

Setzt man Eisenchlorid zu überschüssigem Ferrocyanalkium, so erhält man einen tiefblauen Niederschlag, welcher aus Ferrocyan-eisen und Ferrocyanalkium besteht und in reinem Wasser (nicht in Salzlösungen) mit blauer Farbe löslich ist: lösliches Berliner Blau. — Mit Eisenoxydsalzen geben lösliche Ferrocyanverbindungen einen weissen Niederschlag, der an der Luft (durch Oxydation) sich rasch bläut. Mit Kupfersalzen geben dieselben einen rotbraunen, ebenfalls charakteristischen Niederschlag: Ferrocyan-kupfer,  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

**Ferricyanalkium**, rotes Blutlaugensalz,  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ , durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des

gelben Blutlaugensalzes zu erhalten, bildet tiefrote, leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Säulen. Mit Eisenoxydulsalzen giebt es einen dem Berliner Blau sehr ähnlichen tiefblauen Niederschlag, mit Eisenoxydsalzen aber keine Fällung, sondern braune Färbung.

Durch Säuren entsteht aus dem Ferrieyankalium **Ferrieyanwasserstoffsäure**,  $H_6Fe_2Cy_{12}$ , bräunliche, zerfliessliche Nadeln, die sich an der Luft sehr schnell bläuen.

Nitroprussidverbindungen werden, wie oben erwähnt, aus den Ferrocyanverbindungen durch Salpetersäure erhalten. Am wichtigsten ist das **Nitroprussidnatrium**,  $Na_2FeCy_5(NO)$ , welches in rubinroten, rhombischen Säulen krystallisiert. Die löslichen Nitroprussidverbindungen sind ein empfindliches Reagens auf die Lösungen der Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden, welche damit eine schnell verschwindende purpurrote Färbung erzeugen.

Den Blutlaugensalzen entspricht eine Reihe von Verbindungen, in welchen das Eisen durch Mangan, Chrom und Kobalt ersetzt ist.

**Manganocyankalium**,  $K_4MnCy_6 + 3H_2O$ , tiefblaue quadratische Tafeln, **Manganicyankalium**,  $K_6Mn_2Cy_{12}$ , tiefrote rhombische Prismen, beide Salze ziemlich leicht zersetzbar. **Chromicyankalium**,  $K_6Cr_2Cy_{12}$ , hellgelbe Prismen, ebenfalls leicht zersetzbar. Beständiger sind **Cobalticyankalium**,  $K_6Co_2Cy_{12}$ , gelbe Prismen, und **Cobalticyanwasserstoffsäure**,  $H_6Co_2Cy_{12}$ , weisse, faserige Krystalle.

In der Cyanwasserstoffsäure, CNH, kann das H durch Halogen, Chlor, Brom, Jod ersetzt sein:

**Cyanchlorid**, CNCl, wird erhalten, wenn man Chlor auf Cyanquecksilber in der Kälte ( $-7^{\circ}$ ) einwirken lässt. Farblose, bei  $+15^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. In nicht ganz reinem Zustande geht es bald in festes Chloreyan über.

**Cyanurechlorid**,  $C_3N_3Cl_3$ , aus dem vorigen oder durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure in direktem Sonnenlichte zu erhalten, schmilzt bei  $145^{\circ}$  und siedet bei  $190^{\circ}$ .

Durch Brom wird Cyanquecksilber in **Bromcyan**, CNBr, (bei  $60^{\circ}$  siedender, fester Körper), durch Jod in **Jodcyan**, CNJ, (feine weisse Nadeln, die bei  $45^{\circ}$  sublimieren und durchdringend riechen) übergeführt.

In diesen Cyanverbindungen kann das Halogen sehr leicht gegen andere einwertige Atomgruppen ausgetauscht werden.

#### Alkylderivate der Blausäure.

Wie oben erwähnt, kann die Blausäure betrachtet werden

- als Imid des Kohlenoxyds: (aus  $C=O$  wird  $C=NH$ ) oder
- als Nitril der Ameisensäure: (aus  $CH(OH)_3$  wird  $CH=N$ ).

Im ersten Falle ist der Wasserstoff mit dem Stickstoff, im zweiten Falle mit dem Kohlenstoff verbunden. Die Blau-

säure selbst und namentlich ihre Salze scheinen hauptsächlich die ersterwähnte Konstitution zu besitzen. Da es jedoch nur eine Verbindung HCN giebt, gleichgültig nach welcher Methode sie dargestellt wird, sodass also bei der Entstehung die eine Modifikation in die andere übergeht, lässt sich nicht entscheiden, welche Formel der Blausäure eigentlich zukommt. Anders ist es mit den Alkylderivaten, also den Estern der Blausäure. Sobald das H der Blausäure durch organische Radikale ersetzt wird, können zwei isomere Verbindungen erhalten werden, bei welchen in der einen der Kohlenstoff des Radikals an den Kohlenstoff, in der anderen an den Stickstoff der Cyangruppe gebunden ist. Man bezeichnet die erste Klasse von Verbindungen als **Nitrile** oder **Cyanide**, z. B.  $\text{H}_3\text{C}.\text{CN}$  Acetonitril (Nitril der Essigsäure) oder **Methylecyanid**, die zweite Klasse als **Carbylamine** oder **Isocyanide**, z. B.  $\text{H}_3\text{C}.\text{NC}$  **Methylecarbylamin** oder **Methylisocyanid**.

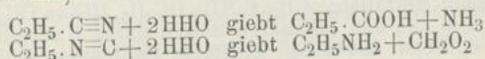
Die Nitrile unterscheiden sich sehr wesentlich von den Carbylaminen. Abgesehen von der Verschiedenheit in Kochpunkt und spezifischem Gewicht sind die Nitrile ätherisch riechende Flüssigkeiten, während die Carbylamine höchst unangenehm riechende Flüssigkeiten sind. Beide entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung von Cyankalium oder einem anderen Cyanmetall auf die Alkylchloride, -bromide oder -jodide oder auf die alkylschwefelsauren Salze, z. B.



Dagegen erhält man ausschliesslich 1) das Nitril durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Säureamid, z. B.  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CO}.\text{NH}_2$ , Buttersäureamid, giebt  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CN}$ , Propylcyanid oder Butyronitril, neben  $\text{H}_2\text{O}$ . Auch durch Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentasulfid auf die Säureamide entstehen die Nitrile, ferner durch Erhitzen der Aldoxime mit Essigsäureanhydrid (z. B.  $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{NOH}$  giebt  $\text{CH}_3.\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ ), endlich durch Vereinigung von Blausäure mit manchen ungesättigten Verbindungen und mit Aldehyden und Ketonen.

2) Die Carbylamine entstehen durch Einwirkung von Chloroform auf primäre Aminbasen bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CHCl}_3 + 3\text{KHO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NC} + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Als Derivate des Kohlenoxyds vereinigen sie sich mit Salzsäure, Brom und Jodwasserstoff und werden durch Quecksilberoxyd zu Isocyanisäureestern,  $\text{RN}:\text{CO}$ , oxydiert.

Nitrile und Carbylamine werden durch Säuren und durch Alkalien in der Weise zersetzt, dass durch Aufnahme der Elemente des Wassers der Kohlenstoff des CN sich vom Stickstoff trennt. Hierbei bleibt im ersten Fall das Alkyl mit dem Kohlenstoff, im zweiten Fall mit dem Stickstoff des CN verbunden; z. B.



d. h. man erhält aus dem Aethylcyanid oder Propionitril Propionsäure neben Ammoniak, aus dem Aethylcarbylamin dagegen Aethylamin neben Ameisensäure.

Methylcarbylamin,  $\text{CH}_3\text{NC}$ , siedet bei  $59^\circ$ , Aethylcarbylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$ , siedet bei  $79^\circ$ .

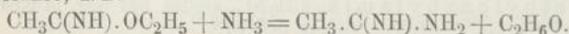
Methyleyanid, Acetonitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ , ätherisch riechende, bei  $82^\circ$  siedende Flüssigkeit, Aethyleyanid, Propionitril,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ , siedet bei  $98^\circ$ , Butyronitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , siedet bei  $118^\circ$ , Isobutyronitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_3$ , bei  $107^\circ$ .

Die Nitrile zeigen noch folgende Reaktionen 1) durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie in die Säureamide, 2) durch Schwefelwasserstoff in Thiamide übergeführt; z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{H}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ ; 3) mit Fettsäuren liefern sie sekundäre, mit Fettsäureanhydriden tertiäre Säureamide; 4) mit Hydroxylamin vereinigen sie sich zu Amidoximen, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{NH}_2\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ ; 5) mit Ammoniak zu Amidinen, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{array}$ ; 6) mit Alkoholen und Salzsäure zu Imidoäthern, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ ; endlich werden sie 7) durch naszierenden Wasserstoff zu Aminbasen reduziert, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + 4\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Alle diese Umänderungen beruhen darauf, dass der an den Kohlenstoff dreifach gebundene Stickstoff sich bis zur einfachen Bindung löst: aus  $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  wird  $\text{R} \cdot \text{C} = \text{N}$ . Dadurch erhält sowohl der Kohlenstoff als auch der Stickstoff zwei Anziehungskräfte, die durch andere Elemente oder Radikale neutralisiert werden.

Durch Natrium erleiden die Cyanide eine eigentümliche Polymerisation. Entweder treten je zwei Moleküle zusammen, sodass das Nitril einer komplizierteren Verbindung entsteht, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$  giebt  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , oder es treten drei Moleküle zusammen, und es entsteht eine sog. Kyanverbindung, d. i. Amidopyrimidin (s. später). Aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  entsteht  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} - \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$

Kyanmethin oder Dimethylamidopyrimidin.

Leitet man gut getrocknetes Salzsäuregas in mit einem Alkohol versetztes Nitril, so entsteht das salzsaure Salz des betreffenden **Imidoäthers**, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ . Diese Salze sind meist gut krystallisierende Verbindungen, welche durch Wasser in den Säureester und Salmiak zersetzt werden:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , und beim Erwärmen in Alkylchlorid und Säureamid zerfallen:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Die aus den salzsauren Salzen durch Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzten Imidoäther sind basisch reagierende, in Wasser meist nicht lösliche, eigentümlich riechende Flüssigkeiten, welche den alkylirten Säureamiden isomer sind: (z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  isomer  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$ ) und sich wesentlich von denselben unterscheiden. Durch Ammoniak oder primäre oder sekundäre Aminbasen werden die Imidoäther in Amidine übergeführt; z. B.



Die **Amidine**,  $\text{R} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , welche zunächst als Salze erhalten werden, sind starke Basen, welche in freiem Zustande sehr unbeständig sind und leicht in Ammoniak und Nitril bezw. Säureamid zerfallen. Nur wenn der an den beiden Stickstoffatomen befindliche Wasserstoff wenigstens teilweise durch Alkyl ersetzt ist, sind die Amidine auch in freiem Zustande beständig.

### Cyansäure und Sulfoeyansäure.

Es giebt eine grosse Zahl von Verbindungen, welche von der Blausäure und ihren Alkylderivaten durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoff- oder Schwefelatom sich unterscheiden, z. B. KCN, KCNO, KCNS;  $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CNO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CNS}$ . Man bezeichnet dieselben mit dem gemeinschaftlichen Namen **Cyansäure- und Sulfoeyansäureverbindungen**. Aber diese Vereinigung mit Sauerstoff oder Schwefel kann in mehrfacher Weise erfolgen. Aus dem Nitril der Ameisensäure,  $\text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ , müsste durch die erfolgende Oxydation  $\text{HO} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ , durch die Aufnahme von Schwefel  $\text{HS} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  entstehen, d. h. der Wasserstoff in Hydroxyl bezw. HS umgewandelt werden. Die von der Säure  $\text{HO} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metalle oder Radikale sich herleitenden Verbindungen würden die wahren Cyansäureverbindungen sein. Sie sind nicht bekannt, während die denselben entsprechenden Sulfoeyansäureverbindungen,  $\text{RS} \cdot \text{CN}$ , leicht darstellbar sind.

Dagegen müsste aus dem Imid des Kohlenoxyds,  $\text{C} \equiv \text{N} \cdot \text{H}$ , durch Hinzutreten von Sauerstoff das Imid der

Kohlensäure,  $O=C=N^{\ominus}H$ , entstehen, durch Hinzutreten von Schwefel das Thioimid,  $S^{\ominus}C=NH$ , (gerade so wie das Kohlenoxyd selbst zu Kohlensäure sich oxydiert: aus  $C^{\ominus}O$  entsteht  $O=C^{\ominus}O=CO_2$ ). Die von der Säure  $O=C=N^{\ominus}H$  sich herleitenden Verbindungen werden als Isocyansäureverbindungen bezeichnet, die von der Säure  $SC^{\ominus}NH$  sich herleitenden als Isosulfoocyansäureverbindungen oder Senföle.

Es giebt noch eine zweite Möglichkeit der Oxydation des Imids des Kohlenoxyds, nämlich der Übergang des H in OH, so dass die Verbindung  $C^{\ominus}N.OH$  resultiert.

Man bezeichnet die Verbindung  $CO.NH$  als Cyansäure. Wir kennen nur eine Cyansäure, welche wahrscheinlich die Konstitution  $O^{\ominus}C^{\ominus}NH$  besitzt. Ebenso kennen wir nur eine Reihe von Salzen der Cyansäure. Von Estern kennen wir nur die Isocyansäureester.

In gleicher Weise kennen wir nur eine Sulfoocyansäure und nur eine Reihe von Salzen derselben. Dagegen sind die Sulfoocyansäureester und die Isosulfoocyansäureester bekannt.

Endlich kennen wir, wenigstens in wässriger Lösung, die Verbindung  $C^{\ominus}N.OH$  und Salze derselben. Sie heisst Knallsäure.

**Cyansäure**,  $CONH$ , ist ein unter  $0^{\circ}$  sich verdichtendes Gas von stechendem Geruch, das mit Wasser sich schnell zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt:  $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$ . Sie verwandelt sich sehr leicht in eine polymere, feste porzellanartige Masse: Cyamelid. Man stellt sie durch Erhitzen der Cyanursäure,  $C_3N_3O_3H_3$ , dar.

**Cyansaures Kalium**, Kaliumcyanat,  $CONK$ , durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige,  $Pb_3O_4$ , zu erhalten, krystallisiert in dicken kurzen Nadeln oder Blättchen und wird durch Wasser leicht in Kaliumcarbonat und Ammoniak zersetzt:  $CONK + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$ .

**Cyansaures Ammonium**,  $CON(NH_4)$ , durch Zusammenleiten von Cyansäuregas und Ammoniakgas zu erhalten, setzt sich beim Erwärmen mit Wasser in Harnstoff um:  $CON.NH_4 = CO(NH_2)_2$ .

Die **Isocyansäureester**,  $CO.NR$ , entstehen durch Erwärmen von alkylschwefelsauren Salzen mit Kaliumcyanat oder von Alkyljodiden mit Silbercyanat neben Cyanursäureestern. Es sind unzersetztesiedende, höchst stechend riechende Flüssigkeiten, welche beim Kochen mit Kalilauge in Kohlensäure und Amin sich zersetzen: z. B.  $C_2H_5N.CO + H_2O = C_2H_5NH_2 + CO_2$ , mit Ammoniak und Aminbasen zu substituierten Harnstoffen sich ver-

einigen, z. B.  $C_2H_5NCO + NH_3 = C_2H_5NH.CO.NH_2$ ;  $C_2H_5N.CO + CH_3NH_2 = C_2H_5NH.CO.NHCH_3$ .

Methylisocyanat,  $CH_3N.CO$ , siedet bei  $44^\circ$ , Aethylisocyanat,  $C_2H_5N.CO$  bei  $60^\circ$ .

Die Isocyan säureester polymerisieren sich allmählich zu Cyanursäureestern.

**Cyanursäure**,  $C_3O_3N_3H_3$ . Die Cyanursäure polymerisiert sich in zweierlei Weise zu Tricyanursäure, entweder zu  $HO.C \equiv N - C.OH$ ,

Cyanursäure, oder zu  $CO - NH - CO$ , Isocyanursäure,

von welcher nur Ester bekannt sind.

Die Cyanursäure,  $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$ , entsteht durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien auf festes Chloreycan:  $C_3N_3Cl_3 + 3HOH = C_3N_3O_3H_3 + 3HCl$ , oder durch Erhitzen von Harnstoff mit Salzsäuregas, und krystallisiert in rhombischen Prismen, die ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure.

Ihre Ester entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cyanurchlorid und sind feste geruchlose Substanzen.

Der Methylester,  $C_3N_3(OCH_3)_3$ , schmilzt bei  $135^\circ$ , der Aethylester,  $C_3N_3(OC_2H_5)_3$ , bei  $29^\circ$ .

Die Isocyanursäureester entstehen beim Aufbewahren der Isocyanursäureester und sind ebenfalls feste Substanzen.

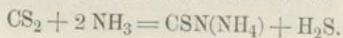
Der Methylester,  $C_3O_3(NCH_3)_3$ , schmilzt bei  $176^\circ$ , der Aethylester,  $(C_3O_3(NC_2H_5)_3$ , bei  $95^\circ$ .

Beim Kochen mit Kalilauge zerfallen die Cyanursäureester in Alkohol und Cyanursäure, die Isocyanursäureester in Kohlen säure und primäre Amine.

**Sulfocyanursäure**, Thiocyanursäure, Rhodanwasserstoffsäure,  $CSNH$ , ölige, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sehr leicht in Blausäure und Persulfocyanursäure,  $C_2N_2H_2S_3$ , zerfällt. Ihre in Wasser löslichen Salze geben, ebenso wie die freie Säure selbst, mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung, daher der Name Rhodansalze.

**Sulfocyanalkalium**, Rhodankalium,  $CSNK$ , durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Schwefel zu erhalten, krystallisiert in dem Salpeter ähnlichen Säulen, ist zerfließlich und in Wasser unter bedeutender Temperaturniedrigung sehr leicht löslich. Durch Eisenchlorid färbt es sich selbst in verdünntester Lösung rot.

**Sulfocyanammonium**, Rhodanammonium,  $CSN(NH_4)$ , wird aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak dargestellt:





sie mit Wasser. Man kann das Senföl auch aus Allylchlorid oder Allyljodid und Sulfoeyankalium darstellen. Es ist eine farblose, bei  $148^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, unlöslich in Wasser. Auf der Haut zieht es Blasen.

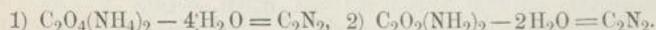
Durch Ammoniak wird es in den Allylthioharnstoff oder Thiosinamin,  $C_3H_5NH.CS.NH_2$ , übergeführt, beim Erwärmen mit Bleioxyd erzeugt es Diallylharnstoff oder Sinapolin,  $(C_3H_5NH)_2CO$ .

**Sulfoeyanursäure**, Thiocyanursäure,  $C_3N_3S_3H_3$ , entsteht beim Erhitzen von Cyanurchlorid,  $C_3N_3Cl_3$ , mit Natriumsulfid,  $Na_2S$ , und ist ein gelbes, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Ihre Ester entstehen durch Einwirkung von Natrium-mercaptid auf Cyanurchlorid und sind feste gelbe Stoffe, die beim Erhitzen mit Salzsäure in Cyanursäure und Mercaptan, beim Erhitzen mit Ammoniak in Melamin,  $C_3N_3(NH_2)_3$ , zersetzt werden.

**Cyanamid**,  $CN_2H_2 = CN.NH_2$  oder auch  $NH=C=NH$ , entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloreyan und ist ein bei  $40^{\circ}$  schmelzender Körper, welcher, auf  $150^{\circ}$  erhitzt, in das trimolekulare Cyanuramid,  $C_3N_3(NH_2)_3$ , oder Melamin übergeht. Zwischen dem Melamin,  $(CN)_3(NH_2)_3$ , und der Cyanursäure,  $(CN)_3(OH)_3$  steht das Ammelin,  $(CN)_3(NH_2)_2OH$ , und das Ammelid  $C_3N_3(NH_2)(OH)_2$ , beide durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Melamin zu erhalten.

**Cyan**,  $CN.CN$  oder  $C_2N_2$ , das Nitril der Oxalsäure,  $CO_2H.CO_2H$ , wird durch Erhitzen von Quecksilbercyanid oder Silbercyanid dargestellt, findet sich in den Hochofengasen und entsteht auch beim Erhitzen von oxalsaurem Ammonium,  $C_2O_4(NH_4)_2$ , oder Oxamid,  $C_2O_2(NH_2)_2$ , mit Phosphorsäureanhydrid:



Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich bei  $-25^{\circ}$  zu einer Flüssigkeit kondensiert, ist entzündlich und brennt mit roter Flamme.

In wässriger Lösung zersetzt es sich schnell, indem zugleich eine braune, amorphe Masse, die Azulmsäure,  $C_4N_5H_5O$ , sich ausscheidet, in kohlsaures, cyansaures und oxalsaures Ammonium.

Beim Erhitzen des Quecksilbercyanids bleibt ein brauner amorpher Körper zurück, dessen Zusammensetzung gleich der des Cyans ist, dessen Molekulargröße aber unbekannt ist, er heisst Paracyan. In der Rotglut geht er in Cyan über.

Schliesslich sei noch erwähnt die hierher gehörende

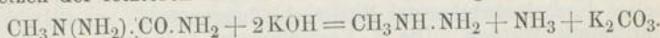
**Knallsäure**,  $C\equiv N(OH)$ , welche nur in Lösung bekannt ist. Ihr Quecksilbersalz, **Knallquecksilber**,  $(CNO)_2Hg$ ,

entsteht durch Zusatz von Alkohol zu in Salpetersäure gelöstem Quecksilber und scheidet sich in farblosen, beim Stosse heftig explodierenden Prismen ab. Es findet zur Darstellung von Zündhütchen Anwendung. In ähnlicher Weise kann man **Knallsilber** erhalten. Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium entsteht das Kaliumsalz der

**Fulminursäure**,  $C_3N_3O_3H_3$ , einer bei  $145^{\circ}$  verpuffenden Krystallmasse, von welcher viele Salze und Ester bekannt sind.

### Hydrazine und Hydrazide, Hydrazone.

(Vergl. S. 86.) Vom Hydrazin,  $NH_2.NH_2$ , sich ableitende Alkylverbindungen waren bekannt, noch ehe das Hydrazin selbst erhalten worden war. Monalkylhydrazine, z. B.  $CH_3NH.NH_2$ , wurden erhalten durch Ueberführen der Alkylharnstoffe, z. B.  $CH_3NH.CO.NH_2$  und  $CH_3NH.CO.NHCH_3$ , durch salpetrige Säure in die Nitrosoverbindungen  $CH_3N(NO).CO.NH_2$  und  $CH_3N(NO).CO.N(NO).CH_3$ , Reduzieren derselben zu Harnstoffhydrazinen (Carbaziden):  $CH_3N(NH_2).CO.NH_2$  und  $CH_3N(NH_2).CO.N(NH_2).CH_3$ , und Zersetzen der letzteren durch Kochen mit Kalilauge:



In gleicher Weise wurden unsymmetrische Dialkylhydrazine aus sekundären Aminen, z. B.  $(C_2H_5)_2NH$  durch Ueberführen in Nitrosamine und Reduzieren der letzteren bereitet.

Es sind in den niederen Gliedern unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche, wie das Hydrazin selbst alkalische Kupferoxydlösungen zu Kupferoxydul reduzieren.

Die den Amidn entsprechenden Hydrazide werden durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureestern auf Hydrazin oder auf alkylierte Hydrazine gewonnen, z. B.  $C_2H_5O.NH.NH_2$ ,  $C_2H_5O.NH.NHC_2H_5$  etc. Von grösserem Interesse sind nur die dem Harnstoff entsprechenden Hydrazinderivate der Kohlensäure, welche **Carbazide** heissen:

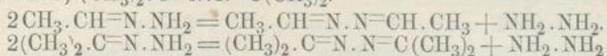
**Semicarbazid**,  $NH_2.NH.CO.NH_2$ , entsteht durch Erwärmen von Harnstoff mit Hydrazin, schmilzt bei  $96^{\circ}$  und verbindet sich leicht mit Aldehyden und Ketonen ebenso wie primäre Amine, z. B.

$$(CH_3)_2.CO + NH_2.NH.CO.NH_2 = (CH_3)_2.C=N.NH.CO.NH_2 + H_2O.$$

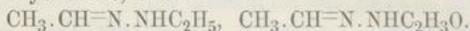
**Carbazid**, besser **Carbonhydrazid**,  $NH_2.NH.CO.NH.NH_2$ , entsteht durch Erwärmen von Hydrazin mit Kohlensäureester und schmilzt bei  $152^{\circ}$ . Aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat entsteht nicht diese Verbindung, sondern Hydrazodicarbonamid,  $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ , welches bei  $244^{\circ}$  schmilzt.

Aldehyde und Ketone liefern mit Hydrazin zunächst die Hydrazone, z. B.  $CH_3.CHO + NH_2.NH_2 = CH_3.CH=N.NH_2 + H_2O$ . Diese sind aber sehr unbeständig und zerfallen in die völlig

substituierten Azine, z. B. Acetalazin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , Ketazin,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .



Dagegen entstehen mit alkylirten oder acylierten Hydrazinen beständige Hydrazone, z. B.



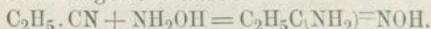
Namentlich mit dem leicht zu erhaltenden, später zu besprechenden Phenylhydrazin sind in sehr grosser Zahl Hydrazine, Hydrazide und Hydrazone dargestellt worden.

### Hydroxylaminderivate.

Wie oben S. 87 auseinandergesetzt ist, entstehen je zwei isomere Derivate, wenn im Hydroxylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ , ein oder zwei H durch Alkyle ersetzt werden; z. B.  $\alpha$ -Methylhydroxylamin  $\text{NH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , und  $\beta$ -Methylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . Im ersten Fall ist das Alkyl mit dem Sauerstoff, im zweiten mit dem Stickstoff des Hydroxylamins verbunden. Die  $\alpha$ -Alkylhydroxylamine sind durch Zersetzung der Alkylhydroxamsäuren (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OCH}_3$ ) mittels Salzsäure, die  $\beta$ -Alkylhydroxylamine durch Reduktion der Nitroverbindungen (z. B. aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ ) dargestellt worden. Die  $\beta$ -Verbindungen reduzieren alkalische Kupferlösungen. Es sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

Leichter darstellbar sind die Säurederivate des Hydroxylamins, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NHOH}$ . Dieselben entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Säurechloride, Säureamide oder Säureester, heissen **Hydroxamsäuren** und besitzen die Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})=\text{N} \cdot \text{OH}$  etc. Sie sind feste Körper von säureartigem Charakter, welche die beiden Wasserstoffatome sowohl durch Alkyle als auch durch Säureradikale vertreten lassen. Die Alkylderivate der Hydroxamsäuren erhält man durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf die Salze der Hydroxamsäuren, die Säurederivate durch Einwirkung von Säurechloriden auf dieselben.

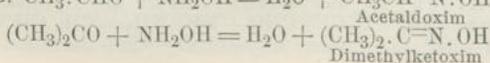
Noch leichter als die Hydroxamsäuren können die **Amidoxime** z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)=\text{N} \cdot \text{OH}$  durch Zusammenbringen von Hydroxylamin mit Nitrilen dargestellt werden:



Sie sind unbeständige, leicht in Hydroxylamin und Säureamid zerfallende, feste Körper:



Am leichtesten darstellbar und von weit höherem Interesse sind die von den Aldehyden und Ketonen sich ableitenden Verbindungen, die **Aldoxime** und die **Ketoxime**. Beide entstehen durch Aufeinanderwirkung von Hydroxylamin und Aldehyden oder Ketonen, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{NH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$



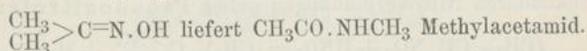
Die Aldoxime zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspalten und in Nitril übergehen, wodurch es leicht gelingt, aus einem Aldehyd das Nitril darzustellen, z. B.  $C_2H_5 \cdot CH=NOH = H_2O + C_2H_5CN$ .

In den meisten Fällen, namentlich in den höheren Gliedern, erhält man bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf einen Aldehyd zwei verschiedene, gleich zusammengesetzte Aldoxime, von denen das eine leicht in das andere übergeführt werden kann. Man schreibt diese Isomerie der verschiedenen räumlichen Anordnung der OH-Gruppe zu und unterscheidet sie durch die Schreibweise z. B.  $CH_3 \overset{\text{HO}}{\underset{\parallel}{C}}-H$  Synaldoxim und  $CH_3 \overset{\text{N.OH}}{\underset{\parallel}{C}}-H$

Antialdoxim.

Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die Aldoxime zu Säureamiden umgelagert:  $CH_3 \cdot CH=N.OH$  giebt  $CH_3 \cdot CO.NH_2$ .

Die den Aldoximen sehr ähnlichen Ketoxime werden durch Essigsäureanhydrid nicht in Nitrile verwandelt, sondern zu alkylierten Säureamiden umgelagert:



Im übrigen werden sowohl Aldoxime wie Ketoxime durch nascierenden Wasserstoff zu primären Aminen reduziert.

### Nitroverbindungen.

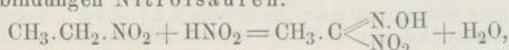
Nitroverbindungen im weitesten Wortsinne nennt man alle organischen Substanzen, in welchen H durch  $NO_2$  ersetzt ist, eigentlich jedoch nur diejenigen, in welchen das einwertige Radikal  $NO_2$ , die Nitrogruppe, mit Kohlenstoff verbunden ist, während diejenigen Stoffe, in welchen  $NO_2$  mit Sauerstoff verbunden ist, als „Salpetersäureester“ bereits früher (S. 45) besprochen worden sind. In der Technik nennt man aber einige fabrikmässig dargestellte Salpetersäureester auch Nitroverbindungen, z. B. Nitroglycerin, Nitrocellulose. Die Nitroverbindungen, welche das  $NO_2$  an Stickstoff (in Aminbasen) gebunden enthalten, nennt man Nitramine.

Die Nitroverbindungen werden dargestellt 1) durch Einwirkung von Salpetersäure auf die organischen Verbindungen, z. B.  $CHCl_3 + HNO_3 = H_2O + C(NO_2)Cl_3$ ; 2) durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Alkyljodide. Sie sind isomer den Salpetrigsäureestern, z. B.  $C_2H_5 \cdot NO_2$ , Nitroäthan isomer dem  $C_2H_5O.NO$  Aethylnitrit. Sie werden

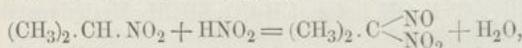
als Nitroverbindungen daran erkannt, dass sie bei der Reduktion in Amidverbindungen übergehen, z. B.  $C_2H_5NO_2 + 6H = C_2H_5NH_2 + 2H_2O$ , während die Salpetrigsäureester bei der Reduktion Alkohol und Ammoniak liefern, z. B.  $C_2H_5O.NO + 6H = C_2H_5OH + NH_3 + H_2O$ . Die Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe werden durch Kalilauge nicht verändert, die Salpetrigsäureester werden dadurch zu Kaliumnitrit und Alkohol verseift.

Die Nitroverbindungen besitzen, wenn an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom noch Wasserstoff sich befindet, saure Eigenschaften, so z. B. giebt Nitroäthan,  $CH_3.CH_2.NO_2$ , ein Kaliumsalz, nicht aber tertiäres Nitrobutan,  $(CH_3)_3.C.NO_2$ .

Mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure liefern die primären Nitroverbindungen Nitrolsäuren:



die sekundären Nitroverbindungen geben Pseudonitrole:



tertiäre Nitroverbindungen werden nicht verändert.

Die Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe vereinigen sich mit Aldehyden, namentlich mit Formaldehyd zu Nitroalkoholen, indem die neben dem  $NO_2$  an demselben Kohlenstoff noch befindlichen H mit dem O des Aldehyds sich verbinden. So liefert Formaldehyd,  $CH_2O$ , mit Nitromethan,  $CH_3NO_2$ , das *Nitroisobutylglycerin*,  $C(CH_2OH)_3NO_2$ , Nitroäthan,  $CH_3.CH_2NO_2$ , das *Nitroisobutylglycol*,  $CH_3.C(CH_2OH)_2NO_2$ .

**Nitromethan**,  $CH_3NO_2$ , entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodmethyl und ist eine bei  $101^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Trichlornitromethan**, **Chlorpikrin**,  $CCl_3NO_2$ , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Nitromethan, von Salpetersäure auf manche Chlorkörper, wie Chloral, und von Chlor auf manche Nitroverbindungen, wie Pikrinsäure, und ist eine bei  $112^\circ$  siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren Dampf zu Thränen reizt.

**Trinitromethan**, Nitroform,  $CH(NO_2)_3$ , entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Trinitrocyanmethyl, krystallisiert in würfelförmigen, unangenehm riechenden und bitter schmeckenden Krystallen, die bei  $15^\circ$  schmelzen und bei raschem Erhitzen heftig explodieren. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus ihm

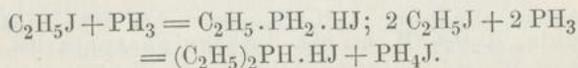
**Nitrokohlenstoff**,  $C(NO_2)_4$ , eine bei  $13^\circ$  erstarrende, bei  $126^\circ$  siedende, nicht explodierende und nicht entzündliche Flüssigkeit.

**Nitroäthan**,  $CH_3.CH_2NO_2$ , siedet bei  $113^\circ$ , **Nitropropan**,  $C_2H_5.CH_2NO_2$ , bei  $130^\circ$ , **Nitroisopropan**,  $CH_3.CHNO_2.CH_3$ , bei  $118^\circ$ .

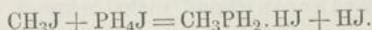
Die aus den primären Nitrokohlenwasserstoffen durch salpetrige Säure entstehenden **Nitrolsäuren** sind feste, in Alkalien mit roter Farbe lösliche Stoffe, welche beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Fettsäuren und Stickoxyde zerfallen. Die aus den sekundären Nitrokohlenwasserstoffen entstehenden **Pseudonitrole** sind feste, farblose Körper, welche geschmolzen oder in Lösung tiefblau sind, sich in Wasser und Alkalien nicht lösen und durch Oxydation in Dinitroverbindungen übergehen.

### Phosphorhaltige Derivate.

Wie durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodide Amine entstehen, so bilden sich durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Alkyljodide den Aminen entsprechende Phosphorverbindungen, welche **Phosphine** genannt werden:

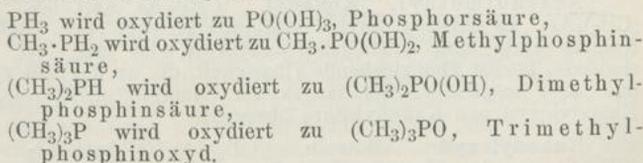


Auch Phosphoniumjodid wirkt auf die Alkyljodide unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure:



Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die an der Luft sich leicht oxydieren und dabei, namentlich beim Erwärmen, von selbst entzünden. Ihre Darstellung sowohl wie ihre Destillation muss daher stets bei Luftausschluss geschehen. Sie besitzen sehr schwachbasische Eigenschaften.

Durch Oxydation werden sie in Derivate der Phosphorsäure, in **Phosphinsäuren**, übergeführt. Die Oxydation der Phosphine wird leicht verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass der Phosphorwasserstoff selbst leicht zu Phosphorsäure oxydiert werden kann, indem ein O an das Phosphoratom sich anlagert und die drei H in OH übergehen; bei der Oxydation der Phosphine findet derselbe Vorgang statt, nur dass die durch Alkyle ersetzten H des substituierten  $\text{PH}_3$  keiner Oxydation unterliegen.



Die Oxydation der Phosphine erfolgt demnach ganz in demselben Sinne wie die der Sulphydrate und Sulfide (vergl. S. 78).

Methylphosphinsäure ist eine zweibasische, Dimethylphosphinsäure eine einbasische Säure, Trimethylphosphinoxyd ist keine Säure, weil es kein Hydroxyl enthält.

Die Oxydation geschieht mittels rauchender Salpetersäure.

**Methylphosphin**,  $\text{CH}_3\text{PH}_2$ , ist ein farbloses Gas, welches mit Jodwasserstoffsäure durch Wasser zersetzbares Methylphosphoniumjodid,  $\text{CH}_3\text{PH}_2\text{HJ}$ , liefert.

**Dimethylphosphin**,  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ , bei  $25^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft freiwillig entzündet.

**Trimethylphosphin**,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , siedet bei  $40^\circ$  und verbindet sich mit Sauerstoff zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ , mit Chlor zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PCl}_2$ , mit Brom zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PBr}_2$ , mit Schwefel zu  $(\text{CH}_3)_3\text{PS}$ , mit Selen etc. Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu Tetramethylphosphoniumjodid,  $(\text{CH}_3)_4\text{PJ}$ , welches durch Silberoxyd wieder in Tetramethylphosphoniumhydrat,  $(\text{CH}_3)_4\text{POH}$ , verwandelt wird.

**Aethylphosphin**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_2$ , siedet bei  $25^\circ$ , **Diäthylphosphin**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , bei  $85^\circ$ , **Triäthylphosphin** bei  $127^\circ$ .

### Arsenhaltige Derivate.

Monoalkylarsine sind nicht bekannt, aber Dialkyl- und Trialkylarsine, und Verbindungen, welche ausser Alkyl Chlor am Arsen enthalten.

**Arsenmethyldichlorid**,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ , bei  $133^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche mit  $\text{Cl}_2$  zu  $(\text{CH}_3)\text{AsCl}_4$  sich vereinigt.

**Arsendimethylchlorid**,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ , bei ca.  $100^\circ$  siedende Flüssigkeit, aus welcher durch Chlor  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$  entsteht.

**Dimethylarsin**,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ , bei  $36^\circ$  siedende, leicht sich oxydierende Substanz.

**Trimethylarsin**,  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ , bei  $120^\circ$  siedende, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, welche wie Trimethylphosphin sich mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc. vereinigt. Endlich Tetramethylarsoniumjodid,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$ , und Tetramethylarsoniumhydrat,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsOH}$ .

Die wichtigste Arsenverbindung des Methyls ist das **Arsendimethyl**, **Kakodyl**,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}^-\text{As}^+(\text{CH}_3)_2$ , oder  $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2$ . Es entsteht durch Destillation gleicher Teile trockenen Kaliumacetats und Arsenigsäureanhydrids, ist eine bei  $170^\circ$  siedende, höchst übel riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet, bei langsamem Sauerstoffzutritt aber in Kakodyloxyd und Kakodylsäure übergeht.

**Kakodyloxyd**, **Alkarsin**,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}^-\text{O}^-\text{As}^+(\text{CH}_3)_2$  oder  $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2\text{O}$ , das Hauptprodukt der trockenen Destillation von Kaliumacetat mit Arsenigsäureanhydrid, ist ein widerlich riechendes, bei  $150^\circ$  siedendes Oel, das sich langsam oxydiert zu

**Kakodylsäure**, Dimethylarsinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ . Grosse, zerfliessliche, geruchlose, bei  $200^\circ$  schmelzende Prismen. Sie entspricht der Dimethylphosphinsäure.

Die der Methylphosphinsäure entsprechende Methylarsinsäure,  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ , entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd auf Arsenmethyldichlorid,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ .

### Antimonhaltige Derivate.

Trimethylstibin,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ , zu erhalten durch Einwirkung von Antimonkalium,  $\text{K}_3\text{Sb}$ , auf Jodmethyl. Farblose, selbstentzündliche, bei  $86^\circ$  siedende Flüssigkeit, vereinigt sich mit Methyljodid zu Tetramethylstiboniumjodid,  $(\text{CH}_3)_4\text{SbJ}$ , harte Krystallmasse, welche mit feuchtem Silberoxyd Tetramethylstiboniumhydroxyd,  $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$ , weisse, zerfliessliche stark basische Masse, liefert. Trimethylstibinjodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{SbJ}_2$ , durch Digestion von Jodmethyl mit Antimon dargestellt.

In gleicher Weise erhält man aus Alkyljodid und Wismuthkalium Bismuthinverbindungen, z. B. Trimethylbismuthin,  $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ , Triäthylbismuthin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ , leicht zersetzliche Flüssigkeiten.

Durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Borchlorid entstehen die **Boralkyle**: Bormethyl,  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ , Gas, Boräthyl,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ , bei  $95^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Siliciumkohlenwasserstoffe** entstehen durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Siliciumchlorid, z. B.  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , bei  $30^\circ$  siedend.

### Metallverbindungen der Kohlenwasserstoffe.

Durch Einwirkung der Metalle z. B. Zn, Hg, oder deren Natriumverbindungen, auf Alkyljodide erhält man organische Metallverbindungen, welche wegen ihrer leichten Umsetzbarkeit zur Bereitung anderer Verbindungen sich eignen.

**Alkylzinkverbindungen.** Digeriert man ein Alkyljodid mit gekörntem Zink, so vereinigen sich beide zu Alkylzinkjodid, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Zn} = \text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ . Diese schön krystallisierenden Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen in Jodzink und Zinkalkyl:  $2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ZnJ} = \text{ZnJ}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ .

Die Zinkalkyle sind farblose, unangenehm riechende, an der Luft rauchende und leicht von selbst sich entzündende Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie zu Zinkhydroxyd und Kohlenwasserstoff zersetzt:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + 2\text{HOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6$ . Mit den Chloriden anderer Elemente geben sie leicht neben Chlorzink die Alkylverbindungen der betreffenden Elemente, z. B.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + \text{SiCl}_4 = 2\text{ZnCl}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$ .

Mit Alkyljodiden liefern sie Kohlenwasserstoffe höherer Reihen, z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn} + 2\text{C}_3\text{H}_7\text{J} = \text{ZnJ}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 = 2\text{C}_5\text{H}_{12}$

Mit Aldehyden, Ketonen, Säurechloriden und Ameisensäureester liefern sie sekundäre und tertiäre Alkohole höherer Reihen (vergl. S. 42).

Zinkmethyl,  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ , siedet bei  $46^\circ$ , Zinkäthyl,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ , bei  $118^\circ$ , Zinkpropyl,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Zn}$ , bei  $146^\circ$ , Zinkisopropyl,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Zn}$ , bei  $136^\circ$ .

**Quecksilberverbindungen.** Durch Einwirkung von Quecksilber auf Alkyljodide erhält man nur die schön krystallisierenden Alkylquecksilberjodide, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ}$ . Dagegen entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkyljodide neben Jodnatrium die Quecksilberalkyle, (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ . Dieselben sind farblose, schwere, äusserst giftig wirkende Flüssigkeiten, die beim Erhitzen an der Luft sich entzünden und durch Wasser nicht verändert werden.

Quecksilbermethyl,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , siedet bei  $95^\circ$ , Quecksilberäthyl,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , bei  $159^\circ$ .

Interessant sind die Bleiverbindungen, aus denen die Vierwertigkeit des Bleies sich ergibt. Bleitetramethyl,  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ , Siedepunkt  $110^\circ$ , Bleiteträthyl,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ , aus Zinkalkyl und Bleichlorid darstellbar, sind dicke Flüssigkeiten, letztere nicht unzersetzt destillierbar.

So hat man noch Magnesium-, Beryllium-, Aluminium- etc. Verbindungen dargestellt.

### Mehrwertige Alkohole.

Wie auf S. 33 auseinandergesetzt worden ist, giebt es ausser den bisher besprochenen Alkoholen, welche nur an einem Kohlenstoffatom statt Wasserstoff Hydroxyl enthalten und deshalb einwertige Alkohole sind, auch solche, bei denen mehrere Kohlenstoffatome je ein Hydroxyl besitzen und daher als mehrwertige Alkohole zu bezeichnen sind. Dieselben zeigen alle bei den einwertigen Alkoholen erwähnten Reaktionen, namentlich bilden sie leicht mit Säuren die Ester und können oxydiert werden. Da sie mehrere Hydroxyle enthalten, können sie entweder mit so viel Säureäquivalenten sich vereinigen, als sie Hydroxyle besitzen und Neutral-ester bilden, oder sie können nur einen Teil ihrer Hydroxyle mit Säurerestern sich vereinigen lassen und Ester bilden, welche den basischen Salzen der mehrwertigen Basen entsprechen. So kann das Glycol,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , entweder mit einem Mol. Essigsäure zu einem Glycolmonacetat sich vereinigen:  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3\text{OOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$ , oder mit zwei Mol. Essigsäure zu Glycoldiacetat:  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O.OH} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}).\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$ ; das Glyce-

rin,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , kann sowohl Monacetat (in zwei Isomeren, 1 a und b), als auch Diacetat (in zwei Isomeren, 2 a und b), als auch Triacetat (3) liefern:

- 1) a.  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$ ; b.  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}).\text{CH}_2\text{OH}$ ,
- 2) a.  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}).\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$ ;
- b.  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}).\text{CHOH}.\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$ ,
- 3)  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}).\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}).\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$ .

Es ist selbstverständlich, dass derartige Ester sowohl mit organischen wie mit anorganischen Säuren dargestellt werden können.

Interessanter gestalten sich die Verhältnisse bei der Oxydation, die sie ganz ebenso wie die einwertigen Alkohole ohne Spaltung des Moleküls überall da erleiden, wo neben dem Hydroxyl noch Wasserstoff an demselben Kohlenstoffatom sich befindet. So können beim Glycol und beim Glycerin an allen Kohlenstoffatomen die H sämtlich oder teilweise zu Hydroxyl oxydiert werden, dagegen an dem Alkohol  $(\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\alpha$ -Butylenglycol) nur die zwei an dem  $\text{CH}_2\text{OH}$  befindlichen H, und bei dem Alkohol  $(\text{CH}_3)_2.\text{COH}.\text{COH}.$  ist eine Oxydation ohne Zerfall des Moleküls überhaupt nicht möglich. Wenn die Oxydation sich nicht auf alle Kohlenstoffatome, welche Hydroxyl enthalten, erstreckt, so entstehen Verbindungen, welche noch Alkohole sind und alle charakteristischen Eigenschaften der Alkohole besitzen, zu gleicher Zeit aber auch Aldehyde oder Säuren oder Ketone sind.

Vom Glycol,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , leiten sich als Oxydationsprodukte folgende Verbindungen ab:

- 1)  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHO}$ , Glycolaldehyd,
- 2)  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{COOH}$ , Glycolsäure,
- 3)  $\text{CHO}.\text{CHO}$ , Glyoxal,
- 4)  $\text{CHO}.\text{COOH}$ , Glyoxylsäure,
- 5)  $\text{COOH}.\text{COOH}$ , Oxalsäure.

Vom Glycerin,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , leiten sich ab:

- 1)  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHO}$ , Glycerinaldehyd,
- 2)  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{COOH}$ , Glycerinsäure,
- 3)  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{OH}$ , Dioxyaceton,
- 4)  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{CHO}$  (nicht bekannt),
- 5)  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{COOH}$ , Oxybrenztraubensäure,
- 6)  $\text{CHO}.\text{CHOH}.\text{CHO}$  (nicht bekannt),
- 7)  $\text{CHO}.\text{CHOH}.\text{COOH}$  (nicht bekannt),
- 8)  $\text{COOH}.\text{CHOH}.\text{COOH}$ , Tartronsäure,
- 9)  $\text{CHO}.\text{CO}.\text{CHO}$  (nicht bekannt),
- 10)  $\text{CHO}.\text{CO}.\text{COOH}$  (nicht bekannt),
- 11)  $\text{COOH}.\text{CO}.\text{COOH}$ , Mesoxalsäure.

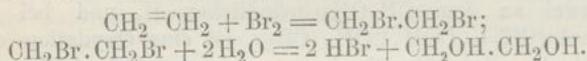
Man erkennt, wie zahlreich schon bei den einfachsten mehrwertigen Alkoholen die möglichen Oxydationsprodukte sind.

Endlich können in mehrwertigen Alkoholen die Hydroxyle sämtlich oder zum Teil ersetzt sein durch irgend welche anderen Radikale, z. B.  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$  u. s. w., sodass von den mehrwertigen Alkoholen alle die mannigfaltigen Verbindungen bereitet werden können, deren entsprechende Glieder wir bisher kennen gelernt haben. Wir werden im folgenden nur die wichtigsten hervorheben.

Die zweiwertigen Alkohole nennt man nach dem ersten Glied **Glycole**, die dreiwertigen Alkohole aus demselben Grunde **Glycerine**.

### Glycole.

Die zweiwertigen Alkohole können dargestellt werden aus den Olefinen,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , indem man diese durch Chlor, Brom oder Jod in  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$  etc. überführt und in letzteren das Halogen durch Hydroxyl ersetzt, z. B.



Man erreicht dieses durch Erhitzen der Halogenverbindungen mit Wasser oder Kaliumcarbonat, nicht aber mit Kaliumhydroxyd, weil hierdurch Halogenwasserstoff abgespalten wird.

Man kann die Halogenverbindungen auch in der Weise in Glycole überführen, dass man sie mit Silberacetat,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ , erhitzt, wodurch die Essigester der Glycole entstehen:  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag} = 2\text{AgBr} + \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2).\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ . Die so gewonnenen Essigester werden alsdann durch Kalilauge verseift:  $\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2).\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 2\text{KOH} = 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K} + \text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$ .

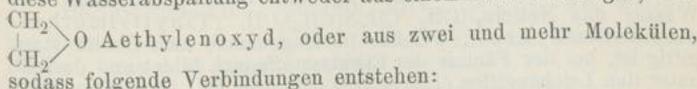
Glycole entstehen auch bei der Oxydation der Olefine mit Kaliumpermanganat:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , ferner bei der Behandlung der Ketone mit naszierendem Wasserstoff:  $2(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{H} = (\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{OH}).\text{C}(\text{OH}).(\text{CH}_3)_2$ .

Die Glycole sind dicke ölige Flüssigkeiten von süßlichem Geschmack, meist sehr leicht in Wasser löslich.

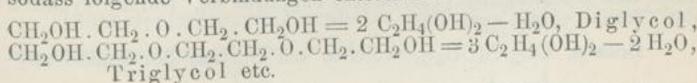
**Aethylenglycol**,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , ist eine dicke, bei  $197^\circ$  siedende Flüssigkeit. Mit Salzsäure erhitzt, liefert es Glycolchlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{Cl}$  (bei  $127^\circ$  siedende Flüssigkeit), mit Phosphorpentachlorid erwärmt, Aethylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Cl}$ ; mit konzentriertester Salpetersäure Glycolnitrat,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_3)_2$ , mit den Chloriden der organischen Säuren die entsprechenden Ester.

Bemerkenswert sind die Aether des Glycols. Abgesehen von den gemischten Aethern, bei welchen die Wasserstoffatome

der beiden OH durch Alkyle vertreten sind, z. B.  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  und  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , und welche aus Natriumglycolat und Alkyljodiden erhalten werden können, bilden die Glycole durch Abspaltung von Wasser auch die den Alkyloxyden entsprechenden Aether. Da aber in den Glycolen 2 OH vorhanden sind, kann diese Wasserabspaltung entweder aus einem Molekül erfolgen, z. B.



sodass folgende Verbindungen entstehen:



Man bezeichnet die letztere Art von Aethern als Polyglycole. Sie sind dicke, bei hoher Temperatur siedende Flüssigkeiten.

Das Aethylenoxyd,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ , ist isomer dem Aldehyd,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ ,

besitzt ätherischen Geruch, siedet bei  $13^\circ$  und zeigt in hohem Masse das Vermögen, sich mit anderen Stoffen zu vereinigen, z. B. mit Wasser zu Glycol, mit Salzsäure zu Glycolchlorhydrin, mit Ammoniak zu Oxäthylamin,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ , u. s. w. Das ihm polymere Diäthylenoxyd,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{O} \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ , siedet bei  $102^\circ$ .

**Propylenglycole**,  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ : 1)  $\alpha$ -Propylenglycol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , siedet bei  $188^\circ$ ; 2) Trimethylenglycol,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , siedet bei  $216^\circ$ . Beide aus den entsprechenden Propylenbromiden darstellbar.

**Butylenglycole**,  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ , sind 6 Isomere möglich, **Amylenglycole**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})_2$ , sind 12 Isomere möglich. Von den zahlreichen Hexylenglycolen,  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{OH})_2$ , ist nur erwähnenswert das **Pinakon**,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{COH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ , welches durch Einwirkung von Natrium auf eine Acetonlösung entsteht, aus Wasser mit  $6\text{H}_2\text{O}$  in bei  $42^\circ$  schmelzenden Tafeln krystallisiert ( $\pi\nu\alpha\xi$  Tafel), wasserfrei bei  $38^\circ$  schmilzt, bei  $172^\circ$  siedet und durch verdünnte Schwefelsäure infolge eigentümlicher Umlagerung in Pinakolin,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} = (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , (Tertiärbutylmethylketon) übergeht.

Von Derivaten der Glycole sind folgende hervorzuheben:

**Oxäthylamin**, Aminoäthylalkohol,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ , durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Ammoniak erhalten, ist eine dicke, stark basische, bei  $171^\circ$  siedende Flüssigkeit. In gleicher Weise sind Di-oxäthylamin,  $(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$ , und Tri-oxäthylamin,  $(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2)_3\text{N}$ , erhalten worden. Von grösserer Wichtigkeit ist das

Oxäthyltrimethylammoniumhydrat, **Cholin**,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , auch Sinkalin, Bilineurin genannt. Es kommt (als Bestandteil des Lecithins) in der Galle, dem Gehirn,

dem Eidotter, auch in den Pflanzen vielfach vor, entsteht durch Zersetzen des im weissen Senfsamen enthaltenen Sinapins und kann leicht durch Erwärmen von Glycolchlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , mit Trimethylamin dargestellt werden. Es ist ein leicht zerfliesslicher, stark alkalischer Körper. Durch Kochen mit Barytwasser und bei der Fäulnis entsteht aus ihm durch Abspaltung von Wasser das **Neurin**,  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , (Vinyltrimethylammoniumhydrat), welches im Gegensatze zum Cholin stark giftig ist, bei der Fäulnis der Eiweissstoffe sich bildet und deshalb unter den Leichengiften (*Ptomäinen*) enthalten ist. Durch Oxydation der Cholins erhält man das

**Betaïn**,  $\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , welches ein Derivat der Amidoessigsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , durch Einwirkung von Trimethylamin auf Chloroessigsäure darstellbar und in sehr vielen Pflanzen enthalten ist. Man hat es zuerst aus der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) gewonnen. Es krystallisiert mit  $\text{H}_2\text{O}$ , also als Hydrat,  $\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , in

zerfliesslichen Krystallen, welche leicht  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren.

Interessant sind die von den Glycolen sich herleitenden Aminbasen. Wie vorauszusehen war, konnten analog der Bereitung der Amine aus den Alkylbromiden (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) auch aus den Alkylenbromiden (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ ) durch Einwirkung von Ammoniak Diamine hergestellt werden, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  Aethylendiamin,  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NH})_2$  Diäthylendiamin u. s. w. Aber aus diesen Diaminen lässt sich durch Abspaltung von Ammoniak leicht ein Imin herstellen, z. B. entsteht aus Tetramethyldiamin,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , sehr leicht das Tetramethylen-

imin (Pyrrolidin),  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{NH}$ . Beim Aethylendiamin (und wahrscheinlich bei den ihm homologen Verbindungen) tritt gleichzeitig Polymerisation ein; es entsteht nicht das erwartete Aethylenimin,

$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{NH}$ , sondern das Diäthylendiamin,  $\text{NH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$ . Selbstverständlich können auch in den Diaminen und Iminen die am Stickstoff noch vorhandenen Wasserstoffatome durch Alkyle oder Säurereste ausgetauscht werden. Sie sind eigentümlich riechende Flüssigkeiten mit stark basischem Charakter.

**Aethylendiamin**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , schmilzt bei  $8^\circ$ , siedet bei  $116^\circ$ , verbindet sich mit Wasser zu einem bei  $10^\circ$  schmelzenden und bei  $118^\circ$  siedenden Hydrat. Mit Essigsäureanhydrid liefert es das Diacetyläthylendiamin,  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , welches bei  $172^\circ$  schmilzt und dabei unter Abspaltung von Essigsäure in das

Aethenyläthylenamidin,  $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{NH} \\ \text{CH}_2.\text{N} \end{matrix} \rangle \text{C}.\text{CH}_3$ , sich verwandelt.  
 Beim Erhitzen seines Chlorhydrats zersetzt sich das Aethylen-  
 diamin zu Ammoniak und

**Diäthylendiamin, Piperazin**,  $\text{NH} \langle \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{NH}$ , welches  
 bei 104° schmilzt und bei 146° siedet. Es wird als Heilmittel  
 benutzt. Ihm nahe stehend ist das

**Diäthyleniminoxyd, Morpholin**,  $\text{NH} \langle \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{O}$ , welches  
 aus Dioxäthylamin erhalten worden ist.

**Aethylenimin**,  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{NH}$ , aus Bromäthylamin,  $\text{CH}_2\text{Br}.$   
 $\text{CH}_2\text{NH}_2$ , durch Kalilauge darstellbar, ist eine ätzende, bei 55°  
 siedende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

Propylendiamin,  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CH}_2\text{NH}_2$ , siedet bei 120°,  
 Trimethylendiamin,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{NH}_2$ , bei 136°, von ihm  
 leitet sich das Trimethylenimin,  $\text{CH}_2 \langle \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{NH}$ , (Siedepunkt  
 70°) her. Tetramethylendiamin,  $\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ ,  
 durch Reduktion des Aethylencyanids,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CN})_2$ , darstellbar,  
 schmilzt bei 27° und ist unter den Produkten der Fäulnis von  
 Eiweiss aufgefunden und Putrescin genannt worden. Beim Er-  
 hitzen geht es in Tetramethylenimin,  $\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{NH}$ ,  
 Pyrrolidin, Tetrahydropyrrol (Siedepunkt 87°) über.

Pentamethylendiamin,  $\text{CH}_2 \langle \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2 \end{matrix} \rangle$ , durch Re-  
 duktion aus Trimethylencyanid,  $\text{CH}_2 \langle \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CN} \\ \text{CH}_2.\text{CN} \end{matrix} \rangle$ , darstellbar, kommt  
 unter den Eiweissfäulnisprodukten, auch im Leichengift, vor, heisst  
 daher auch Cadaverin und siedet bei 179°. Es geht leicht  
 über in

Pentamethylenimin,  $\text{CH}_2 \langle \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{NH}$ , Piperidin.  
 Das Piperidin ist in Verbindung mit der Piperinsäure im Pfeffer  
 enthalten und ist eine bei 106° siedende, stark alkalische  
 Flüssigkeit (s. später).

Endlich seien noch erwähnt die

Oxäthylsulfosäure, Isäthionsäure,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ,  
 durch Kochen der Aethionsäure,  $\text{CH}_2(\text{OSO}_3\text{H}).\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ,  
 d. h. ihres sauren Schwefelsäureesters, mit Wasser zuerst dar-  
 gestellt, entsteht auch durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf  
 Glycolchlorhydrin und ist eine starke Säure, deren Salze sehr be-  
 ständig sind. Die Aethionsäure entsteht bei der Einwirkung  
 von Schwefelsäureanhydrid auf Alkohol.

Aminoäthylsulfosäure, **Taurin**,  $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , kommt in Verbindung mit Cholalsäure in der Galle vieler Tiere vor, ist auch aus Chloräthylsulfosäure dargestellt worden und bildet bei  $240^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Prismen.

### Oxydationsderivate der Glycole.

A. **Aldehydalkohole**, Glycolaldehyd,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$ , (isomer der Essigsäure), entsteht bei der Zersetzung des Bromaldehyds mit Bariumhydroxyd bei niedriger Temperatur und ist eine leicht veränderliche, stark reduzierend wirkende, leicht zu Glycolsäure sich oxydierende Flüssigkeit, welche zu Tetrose,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$ , polymerisiert werden kann.

**Aldol**,  $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , ( $\beta$ -Oxybutyraldehyd) entsteht durch Polymerisation des Acetaldehyds mittels verdünnter Salzsäure (s. S. 55).

B. **Ketonalkohole**, **Ketole**, sind je nach der Stellung des Hydroxyls zum Carbonyl,  $\text{CO}$ , nach verschiedenen Methoden dargestellt, „ $\alpha$ -Ketole“, z. B. Methylketol,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , (Siedepunkt  $150^\circ$ ) durch Einwirkung von Wasser auf Chloraceton; „ $\beta$ -Ketole“, z. B.  $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  (Siedepunkt  $170^\circ$ ) durch Vereinigung von Aceton mit Aldehyd; oder Diacetonalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diacetonamin; „ $\gamma$ -Ketole“ aus Acetessigester und Aethylenbromid.

Hierher gehört auch das sog. **Formylaceton**,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CHOH}$ , (eine leicht zu Triacetylbenzol sich kondensierende Flüssigkeit), welche durch Einwirkung von Ameisensäureester auf Aceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht.

C. **Dialdehyde**, **Glyoxal**,  $\text{CHO}\cdot\text{CHO}$ , entsteht zugleich mit Glyoxylsäure,  $\text{CHO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , bei der Oxydation des Aethylalkohols mit Salpetersäure und ist eine amorphe zerfließliche Masse. Durch Ammoniak wird Glyoxal in zwei basische Stoffe übergeführt, in Glycosin,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ , welches in Wasser schwer löslich ist, und in Glyoxalin,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ,  $\begin{array}{l} \text{CH}\cdot\text{N} \\ \parallel \\ \text{CH}\cdot\text{NH} \end{array} \text{CH}$ , welches bei  $90^\circ$  schmilzt, bei  $263^\circ$  siedet und leicht löslich ist. Hydroxylamin verwandelt Glyoxal in Glyoxim,  $\begin{array}{l} \text{CH}=\text{N}\cdot\text{OH} \\ \parallel \\ \text{CH}=\text{N}\cdot\text{OH} \end{array}$ , welches bei  $178^\circ$  schmilzt.

D. **Diketone**.  $\alpha$ -Diketone,  $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ , entstehen durch Zersetzung der Isonitrosoketone (s. S. 59) mit verdünnter Schwefelsäure. Sie sind gelbe, stechend riechende Flüssigkeiten, z. B. Diacetyl,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , welches bei  $88^\circ$  siedet. Sie können leicht durch Wasserabspaltung in Chinone (s. später) übergeführt werden.  $\beta$ -Diketone entstehen durch Einwirkung von Essigester auf Ketone bei Gegenwart von Natriumalkoholat z. B. Acetylaceton,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , bei  $137^\circ$  siedende

Flüssigkeit. Sie bilden mit Metalloxyden Salze. Von anderen Diketonen sei noch das aus Acetonylacetessigester zu erhaltende Acetonylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (ein  $\gamma$ -Keton) erwähnt, welches bei  $194^\circ$  siedet und unter Abspaltung von

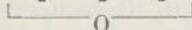
Wasser in Dimethylfuran  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{O}^1 \\ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$  übergeht.

### E. Oxysäuren.

Die Oxysäuren, welche sich von den früher behandelten Fettsäuren durch den Mehrgehalt von einem O unterscheiden (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  Essigsäure —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$  Oxyessigsäure oder Glycolsäure), sind zu gleicher Zeit Säuren und Alkohole. So vermögen sie mit Leichtigkeit sich in zweierlei Weise in Ester zu verwandeln, sowohl indem sie sich mit Säuren, als auch mit Alkoholen unter Abspaltung von Wasser vereinigen: z. B. kann die Glycolsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ , sich mit Essigsäure vereinigen zu  $\text{CH}_2(\text{OCOCH}_3) \cdot \text{COOH}$  oder mit Alkohol zu  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Selbstverständlich entsteht im ersten Fall eine Verbindung, welche vollständig Säure ist, wie die Glycolsäure selbst und sich mit Basen zu Salzen und mit Alkoholen zu neutralen Estern vereinigen kann, während im zweiten Falle sofort ein neutraler Ester entsteht. Mit Alkoholen können die Oxysäuren sich in der Weise verbinden, dass der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls durch Alkyl ausgetauscht wird, z. B.  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ . Die so entstehenden Verbindungen sind einerseits Säuren, andererseits Aether und besitzen alle Eigenschaften freier Säuren. Sie sind den erwähnten Oxysäureestern isomer:  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$  „Aethylglycolsäure“ ist isomer  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  „Glycolsäureäthylester“. Es können aber die Oxysäuren auch in sich selbst derartige Ester bilden, die Glycolsäure z. B. entweder indem das alkoholische Hydroxyl eines Moleküls mit dem Carboxyl eines zweiten Moleküls unter Wasserabspaltung in Wechselwirkung tritt,  $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  (fälschlich Glycolsäureanhydrid genannt), oder indem diese Wechselwirkung auf beide Hydroxyle und Carboxyle sich erstreckt:  $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{O}$  (Glycolid). Schon innerhalb eines Moleküls kann diese Esterbildung eintreten.

In den höheren Kohlenstoffreihen sind Isomerien der Oxysäuren sehr zahlreich, z. B. von der Buttersäure,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , folgende drei „Oxybuttersäuren“:  
 1)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ ; 2)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ;  
 3)  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Diese Isomeren unterscheidet man in der Weise, dass man das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom als  $\alpha$ - das nächste als  $\beta$ - u. s. w. Kohlenstoff bezeichnet, sodass die erwähnten drei Oxybuttersäuren  $\alpha$ -Oxybuttersäure,  $\beta$ -Oxybuttersäure,  $\gamma$ -Oxybuttersäure genannt werden. Die  $\gamma$ -Oxybuttersäure verwandelt sich sehr leicht, indem sie  $\text{H}_2\text{O}$  abspaltet, in ihren Neutral-ester:  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ . Solche innermolekulare Ester



hat man als **Laktone** bezeichnet, z. B. Butyrolakton. Namentlich die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxysäuren bilden leicht Laktone, während die  $\alpha$ -Oxysäuren zu je zwei Molekülen zu einer esterartigen Verbindung sich vereinigen, die als Glycolid oder Lactid bezeichnet werden. Ganz verschieden davon haben die  $\beta$ -Oxysäuren die Neigung, unter Wasserabspaltung ungesättigte Säuren zu bilden, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  geht über in  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Die Oxysäuren können erhalten werden entweder durch vorsichtige Oxydation der Glycole oder durch Reduktion der Ketonensäuren oder Aldehydsäuren, namentlich aus den Fettsäuren, indem man diese durch Chlor oder Brom in gechlorte oder gebromte Säuren überführt und letztere mit Wasser zersetzt. Endlich entstehen sie, indem man an Aldehyde oder Ketone Blausäure anlagert und die sog. Cyanhydrine bildet und dann diese verseift, z. B.

- 1a.  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{ClCl} = \text{HCl} + \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$  (Chloressigsäure).
- 1b.  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH} + \text{HOH} = \text{HCl} + \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$  (Glycolsäure).
- 2a.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{HCN} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CN}$  (Aldehydcyanhydrin).
- 2b.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CN} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$  (Milchsäure).

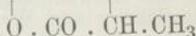
**Glycolsäure**,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$ , durch Erhitzen von Chlor-essigsäure mit Wasser darstellbar, kommt in den Blättern des wilden Weins vor und bildet sehr leicht in Wasser lösliche, bei  $80^\circ$  schmelzende Krystalle. Ihr Aethylester,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $160^\circ$ , die Aethylglycolsäure,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , bei  $207^\circ$ , der Aethylglycolsäureäthylester,  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , bei  $130^\circ$ . Erhitzt man Glycolsäure, so verwandelt sie sich unter Wasserabspaltung erst in sog. Glycolsäureanhydrid,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , dann in Polyglycolid,  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_n$ , welches bei der Destillation im luftverdünnten Raum in Glycolid,  $\text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{O}$ , (Siedep.  $86^\circ$ ) übergeht.

**Oxypropionsäuren**,  $C_3H_6O_3$ . Es giebt zwei Oxypropionsäuren,  $\alpha$ -Oxypropionsäure oder Milchsäure,  $CH_3.CHOH.COOH$ , und  $\beta$ -Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure,  $CH_2OH.CH_2.COOH$ .

**Milchsäure**,  $CH_3.CHOH.COOH$ , Gärungsmilchsäure, Aethylidenmilchsäure, entsteht durch eine eigentümliche, durch den Milchsäurepilz bewirkte Gärung aus verschiedenen Zuckern und aus Stärke und findet sich deshalb in sauer gewordener Milch, im Sauerkraut etc. Sie entsteht beim Erhitzen von Zucker mit Kalk oder Baryt und Wasser auf  $150-160^{\circ}$ , ferner durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehyd.

Man stellt sie aus dem Zucker dar, indem man denselben entweder mit Kalkmilch auf  $260^{\circ}$  erhitzt oder der Milchsäuregärung unterwirft. Da der Milchsäurepilz gegen freie Säuren sehr empfindlich ist, setzt man zu einer verdünnten Zuckerlösung etwas Molken, welche die für Pflanzenernährung notwendigen Salze enthält, ferner Calciumcarbonat oder Natriumcarbonat und fügt den durch Reinkulturen gezüchteten, namentlich auf altem Käse reichlich vorhandenen Milchsäurepilz hinzu und überlässt die Masse einige Tage bei  $35-40^{\circ}$  der rasch verlaufenden Gärung. Das entstandene milchsaure Calcium oder Natrium wird in das Zinksalz übergeführt, dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die freie Milchsäure nach dem Abdampfen des Wassers im luftleeren Raum destilliert.

Sie bildet zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, geht beim Erhitzen in Milchsäureanhydrid,  $C_6H_{10}O_5$ , bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Lactid,  $C_6H_8O_4 = CH_3.CH.CO.O$ , (bei  $124^{\circ}$



schmelzende Tafeln) über.

Das Calciumsalz,  $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ , ist erst in 10 Theilen kalten Wassers löslich; das Zinksalz,  $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ , in 58 Theilen; das gelbgrüne Eisenoxydulsalz,  $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$ , in 40 Theilen Wasser löslich.

Die Gärungsmilchsäure ist eine lose Verbindung zweier Milchsäuren,  $CH_3.CHOH.COOH$ , welche sich dadurch unterscheiden, dass die eine die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts, die andere ebenso stark nach links dreht. Die eine von beiden, die rechtsdrehende, kommt im Muskelsafte vor und heisst **Fleischmilchsäure**, die linksdrehende entsteht bei der Gärung von Zucker durch einen besonderen Pilz, beide aber kann man aus der gewöhnlichen Milchsäure

erhalten durch langsames Krystallisierenlassen des milchsäuren Strychnins. Sie geben beide, im Gegensatz zur gewöhnlichen Milchsäure, ein leichtlösliches Zinksalz,  $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$ . Ein Gemisch beider Säuren bildet die gewöhnliche Milchsäure.

Aus den gechlorten Aldehyden hat man durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure die gechlorten Milchsäuren, namentlich die Trichlormilchsäure,  $CCl_3.CHOH.CO_2H$ , dargestellt.

**Aethylenmilchsäure**, **Hydraerylsäure**,  $CH_2OH.CH_2.CO_2H$ , durch Oxydation des Propylenglycols, ferner durch Erwärmen der  $\beta$ -Chlor- oder Jodpropionsäure mit Wasser und Silberoxyd, endlich aus Aethylencyanhydrin,  $CH_2OH.CH_2.CN$ , darstellbar, ist nur als Syrup erhalten worden. Beim Erhitzen spaltet sie Wasser ab und geht in Acrylsäure,  $CH_2=CH.CO_2H$ , über.

Von Oxybuttersäuren seien erwähnt die

$\beta$ -**Oxybuttersäure**,  $CH_3.CHOH.CH_2.CO_2H$ , durch Oxydation des Aldols oder durch Reduktion der Acetessigsäure erhalten, spaltet leicht Wasser ab und geht in Crotonsäure  $CH_3.CH=CH.CO_2H$ , über.

$\gamma$ -**Oxybuttersäure**,  $CH_3OH.CH_2.CH_2.COOH$ , aus  $\gamma$ -Chlorbuttersäure darstellbar, spaltet sehr leicht Wasser ab und geht in Butyrolakton,  $CH_2.CH_2.CH_2.CO$ , (bei  $206^\circ$  siedende Flüssigkeit) über.

keit) über.

Wie oben erwähnt, gehen die  $\gamma$ - und die  $\delta$ -Oxysäuren unter Abspaltung von Wasser in die Laktone über. Die **Laktone** sind neutrale, sehr beständige, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten. Der Uebergang in Lakton erfolgt bei den  $\gamma$ -Oxysäuren sehr leicht, schwieriger bei den  $\delta$ -Oxysäuren; umgekehrt erfolgt die Umwandlung der Laktone in die Oxysäuren durch die Einwirkung von Wasser oder von Basen bei den  $\gamma$ -Laktonen schwieriger als bei den  $\delta$ -Laktonen.

Man stellt die Laktone am besten aus  $\gamma$ - und  $\delta$ -Halogenfettsäuren durch Kochen mit Wasser her. Die Halogenfettsäuren ihrerseits erhält man durch Addition von Bromwasserstoffsäure zu den ungesättigten Säuren, z. B.

- 1)  $CH_3.CH=CH.CH_2.CO_2H + HBr$   
 $= CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$ ,
- 2)  $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H + HOH$   
 $= CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CO_2H + HBr$ .
- 3)  $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CO_2H$   
 $= CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO + H_2O$ .

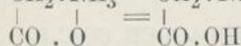
Ferner können sie durch Reduktion der  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Keton-säuren erhalten werden.

$\alpha$ -Oxyisobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt bei  $79^\circ$ .

$\alpha$ -Oxycaprönsäure, Leucinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ , schmilzt bei  $73^\circ$ .

Im Anschluss an die Oxysäuren seien die **Amidosäuren** erwähnt, welche statt des alkoholischen Hydroxyls der Oxysäuren die Amidogruppe enthalten. Sie kommen zum Teil im Pflanzen- und Tierkörper vor und können dargestellt werden durch Einwirkung von Ammoniak auf die gechlorten oder gebromten Fettsäuren oder auf die aus Aldehyden oder Ketonen und Blausäure sich bildenden Cyanhydrine.

Da sie zugleich die Carboxyl- und die Amidogruppe enthalten, sind sie zugleich Säuren und Basen, d. h. bilden sie sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze. Die Amidoessigsäure z. B.,  $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , verbindet sich mit Natriumhydroxyd zu dem Natriumsalz,  $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{Na}$ , aber auch mit Salzsäure zu dem Chlorhydrat,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ . In freiem Zustande können sie ebenfalls als salzartige Verbindungen angesehen werden, als Ammoniumsalze, z. B.  $\text{CH}_2\cdot\text{NH}_3$   $\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ , daher sind sie in freiem



Zustande neutrale feste Körper, leicht in Wasser, nicht in Aether löslich. Auf Zusatz freier Basen oder freier Säuren wird die salzartige Bindung gelöst, sodass sie entweder wie Säuren oder substituiertes Ammoniak sich verhalten. Charakteristisch für die meisten von ihnen ist das schwer lösliche Kupfersalz.

Selbstverständlich kann in ihnen sowohl der Carboxylwasserstoff durch Alkyl ausgetauscht werden, sodass die Amidosäureester entstehen, welche basische Eigenschaften besitzen, als auch die beiden Amidwasserstoffe durch Alkyl oder Säurereste vertreten werden. Aber ebenso wie die Aminbasen völlig substituierte Ammoniumsalze zu bilden vermögen, das Methylamin,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , z. B. das Tetramethylammoniumchlorid,  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ , können auch die Amidosäuren vollständig substituierte Ammoniumsalze bilden, in denen das Carboxyl den Säurerest darstellt. So liefert die Amidoessigsäure ein charakteristisches Trimethylderivat,  $\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , das Betaïn (s. S. 122). Die Amidosäuren sind



isomer den Oxysäureamiden, die Amidoessigsäure,  $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , isomer dem Glycolsäureamid,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CONH}_2$ . Durch salpetrige Säure werden sie in Oxysäuren übergeführt.

**Amidoessigsäure, Glycocoll, Leimzucker, Glycin**,  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3$ , entsteht beim Kochen von Leim

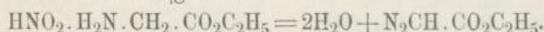


mit verdünnter Schwefelsäure, ferner durch Zersetzung der Hippursäure und durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroessigsäure. Sie bildet grosse rhombische, bei  $232^\circ$  schmelzende Krystalle, löst sich leicht in Wasser, ist unlöslich in Alkohol und Aether und besitzt süsslichen Geschmack.

Das charakteristische Kupfersalz,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ , wird durch Auflösen von Kupferoxyd in heisser Glycocolllösung erhalten und bildet dunkelblaue Nadeln; der Aethylester,  $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , (bei  $149^\circ$  siedend) entsteht als salzsaures Salz beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Glycocoll und Alkohol. Die Ester des Glycocolls zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch salpetrige Säure in sog. Diazoverbindungen übergeführt werden können. So liefert der salzsaure Glycocoll-aethylester mit salpetrigsaurem Natrium zunächst das salpetrigsaure Salz des Esters neben Chlornatrium:



Dieses Salz aber zersetzt sich schnell unter Abspaltung von Wasser zu Diazoessigester:



Die **Diazoessigeste** sind angenehm riechende Flüssigkeiten, aus denen nicht die freie Diazoessigsäure, aber deren Salze dargestellt werden können.

Auch die Ester anderer Amidosäuren liefern mit salpetriger Säure analog zusammengesetzte Diazoverbindungen.

**Methylglycocoll, Sarkosin**,  $\text{CH}_3(\text{NHCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , durch Zersetzen des Kreatins oder durch Einwirkung von Methylamin auf Chloressigsäure zu erhalten, schmilzt bei  $210^\circ$  und ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

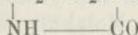
**Trimethylglycocoll** oder **Betain** s. S. 122.

Den sekundären und tertiären Aminen entsprechen Diglycocoll,  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , und Triglycocoll,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3$ , welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure entstehen.

$\alpha$ -**Amidopropionsäure, Alanin**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehydammoniak erhalten, bildet süsslich schmeckende, bei etwa  $250^\circ$  schmelzende Nadelbüschel. Das  $\beta$ -Alanin,  $\text{CH}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\beta$ -Jodpropionsäure und Ammoniak erhalten, schmilzt bei  $196^\circ$  unter Spaltung in Ammoniak und Acrylsäure.

$\alpha$ -**Amidocaprinsäure**,  $\text{C}_1\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , **Leucin**, kommt in verschiedenen tierischen Flüssigkeiten vor (Bauchspeicheldrüse, Milz, Pankreas) und bildet bei  $170^\circ$  schmelzende glänzende Schuppen.

Die Amidosäuren gleichen den Oxysäuren darin, dass die  $\beta$ -Amidosäuren (z. B.  $\beta$ -Alanin) leicht Ammoniak abspalten und in ungesättigte Säuren übergehen, die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Amidosäuren hingegen leicht Wasser abspalten und ringförmige, den Laktonen entsprechende, als Laktame bezeichnete Verbindungen bilden, z. B. geht  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$   $\gamma$ -Amidobuttersäure über in  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$  Butyrolaktam.



Auch von ungesättigten Säuren leiten sich Oxy- und Amidosäuren ab, welche hier übergangen werden können.

F. Als Oxydationsprodukte der Oxysäuren können die Aldehyd- und Ketonsäuren betrachtet werden. Von den Aldehydsäuren ist nur bekannt die

**Glyoxylsäure**,  $\text{CHO} \cdot \text{COOH}$ , oder vielmehr  $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ , sowohl durch Oxydation von Alkohol oder Glycol oder Glyoxal, als auch durch Erhitzen von Dichloressigsäure mit Wasser zu erhalten, bildet rhombische Prismen von der Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ . Auch ihre Salze leiten sich von der Säure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$  ab.

Wichtiger sind die **Ketonsäuren**. Die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Keton-säuren sind auch in freiem Zustande beständig, die  $\beta$ -Keton-säuren zersetzen sich in freiem Zustande sehr leicht.

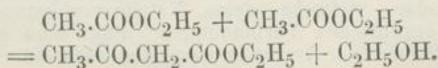
#### $\alpha$ -Ketonsäuren.

**Brenztraubensäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , durch Destillation der Weinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , darstellbar, entsteht auch durch Zersetzung des Acetylcyanids,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$ , mit Salzsäure und ist eine farblose, stechend riechende, bei  $165^\circ$  unter teilweiser Zersetzung siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche bei niedrigerer Temperatur erstarrt und dann bei  $+12^\circ$  schmilzt. Durch naszierenden Wasserstoff geht sie in Milchsäure über. Ihr Aethyl-ester siedet bei  $144^\circ$ .

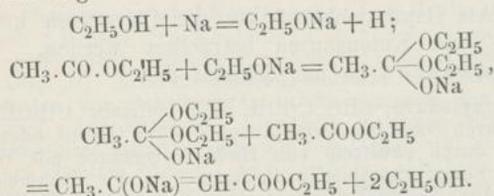
#### $\beta$ -Ketonsäuren.

**Acetessigsäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , entsteht aus ihrem Ester beim Zusammenstellen desselben mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge und ist eine dicke Flüssigkeit, die sehr leicht in Kohlensäure und Aceton zerfällt. Ebenso sind ihre Salze wenig beständig. Von viel grösserer Wichtigkeit sind ihre Ester.

**Acetessigester** (z. B. der Aethylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) entstehen durch Einwirkung von Natrium auf die Essigester



Hierbei entsteht zunächst die Natriumverbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , welche durch Säuren leicht zum freien Acetessigester zersetzt wird. Es ist bemerkenswert, dass Natrium auf völlig reinen Essigester nicht einwirkt, sondern nur, wenn der Essigester eine geringe Menge Alkohol enthält. Es bildet sich nämlich alsdann durch den Alkohol Natriumalkoholat, und letzteres spaltet zwei Moleküle des Essigesters, um Acetessigester zu erzeugen, so dass die Reaktion in folgender Weise verläuft:



Die so entstehende ungesättigte Natriumverbindung setzt sich bei manchen Reaktionen um zu  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Der **Acetessigsäureäthylester** ist eine angenehm riechende, bei 181° siedende Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich ist und mit Eisenchlorid tief violett gefärbt wird. Durch Alkalien erleidet er schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung nach zwei Richtungen; entweder wird er in Aceton, Kohlensäure und Alkohol ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), oder in zwei Moleküle Essigsäure und in Alkohol gespalten:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . In beiden Fällen findet zunächst Verseifung statt, und es entsteht das Salz der Acetessigsäure:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaHO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{Na} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Das acetessigsäure Salz aber wird durch die weitere Einwirkung des Alkalis in zwei Moleküle gespalten, indem die Elemente des NaOH entweder beim  $\text{CH}_2$  oder beim CO eintreten:

- 1)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{Na} + \text{HONa} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{Na}_2 \text{CO}_3$ ,
- 2)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{Na} + \text{HONa} = \text{CH}_3 \cdot \text{COONa} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \text{Na}$ .

Durch verdünnte Alkalien wird hauptsächlich die „Ketonspaltung“, durch konzentrierte Alkalien hauptsächlich die „Säurespaltung“ bewirkt. Auch durch Kochen mit Säuren erleidet der Acetessigester Zersetzung, und zwar die Ketonspaltung.

Infolge seiner grossen Reaktionsfähigkeit gehört der Acetessigester oder vielmehr seine Natriumverbindung zu den wichtigsten organischen Verbindungen. Fügt man nämlich metallisches Natrium zum Acetessigester oder auch eine Lösung von







Bei den höheren Gliedern sind selbstverständlich zahlreiche Isomeren möglich, so z. B. bei der Säure  $C_5H_8O_4$  folgende vier:

1)  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  Glutarsäure, 2)  $CO_2H \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

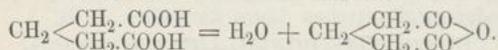
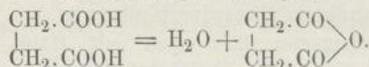
Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure, 3)  $CO_2H \cdot \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot CO_2H$

Aethylmalonsäure, 4)  $CO_2H \cdot C(\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}_3})_2 \cdot CO_2H$  Dimethylmalonsäure.

Hervorzuheben ist noch, dass die Oxalsäure, die Malonsäure und deren alkylierte Derivate (Methylmalonsäure, Aethylmalonsäure u. s. w.) beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und in einbasische Säuren übergehen, z. B.

$CO_2H \cdot CO_2H = CO_2 + HCO_2H$ , Ameisensäure,  
 $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H = CO_2 + CH_3 \cdot CO_2H$ , Essigsäure,  
 $CO_2H \cdot CH(\text{CH}_3) \cdot CO_2H = CO_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot CO_2H$ , Propionsäure etc.

Dagegen gehen die Bernsteinsäure,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , und ihre alkylierten Derivate und die Glutarsäure,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , und deren alkylierte Derivate beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in Anhydride über, z. B.



Dadurch entstehen ringförmig geschlossene Verbindungen, deren Ring aus fünf oder sechs Gliedern sich zusammensetzt. Schon bei den Oxyssäuren haben wir erfahren, dass die  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Oxyssäuren leicht unter Abspaltung von Wasser in die sogen. Laktone sich verwandeln, z. B.  $\gamma$ -Oxybuttersäure,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ,

in Butyrolakton,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ ,  $\delta$ -Oxyvaleriansäure,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot$

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , in Valerolakton,  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ . Wie man sieht, handelt es sich auch hier um die Entstehung fünf- oder sechsgliedriger ringförmig gebundener Stoffe. Ein derartiger Ringschluss erfolgt überall da leicht, wo durch Austritt von Wasser oder Ammoniak ein fünf- oder sechsgliedriger Ring sich bilden kann. So sind, wie wir gesehen haben, die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Amidosäuren geneigt, Wasser abzuspalten und Laktame zu bilden,

z. B.  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$  aus  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , oder die  $\gamma$ - und

$\delta$ -Diamine Ammoniak abzuspalten und Imine zu erzeugen, z. B.

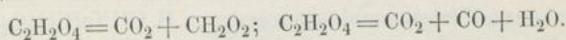
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  (Tetramethylen-diamin)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$

(Pyrrolidin) (s. S. 123). Wir kommen später auf diese sehr wichtige Thatsache zurück.

Diejenigen Dicarbonsäuren, bei denen die beiden  $\text{CO}_2\text{H}$  durch mehr als 4 Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, sind entweder unzerstört flüchtig oder zersetzen sich beim Erhitzen tiefgreifend unter Verkohlung.

**Oxalsäure**, Kleesäure, *Acidum oxalicum*,  $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$ , kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet als Natrium-, Kalium- oder Calciumsalz, im Tierkörper als Calciumsalz vor, entsteht durch Oxydation sehr vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich der Fette, Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Gummi, Holzfaser) und wird durch Schmelzen von Sägemehl mit Kalium oder Natriumhydroxyd dargestellt.

Sie krystallisiert mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in wasserhellen monosymmetrischen Prismen und wird bei  $100^\circ$ , ebenso durch konzentrierte Schwefelsäure wasserfrei. Ihre Zusammensetzung ist also eigentlich  $\text{C}(\text{OH})_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_3 = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6$ . Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt wasserhaltig bei  $101^\circ$ , wasserfrei bei  $190^\circ$  und wirkt giftig. Bei vorsichtigem Erhitzen auf  $150^\circ$  sublimiert sie, bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich zum Teil in Kohlensäure und Ameisensäure, zum Teil in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser:



Vollständig erleidet sie die erstere Zersetzung beim Erwärmen mit Glycerin (s. S. 61), die letztere beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Sie wirkt reduzierend, indem sie sich zu Kohlensäure oxydiert.

Von ihren Salzen sind hervorzuheben: das saure oxalsaure Kalium, Kleesalz,  $\text{C}_2\text{HKO}_4$ , wenig löslich in kaltem Wasser; das saure oxalsaure Ammonium,  $\text{C}_2\text{H}(\text{NH}_4)\text{O}_4$ , welches beim Erhitzen Wasser abspaltet und Oxaminsäure giebt,  $\text{COOH} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$ , und das neutrale Ammoniumsalz,  $\text{C}_2(\text{NH}_4)_2\text{O}_4$ , welches beim Erhitzen in gleicher Weise Oxamid giebt,  $\text{CONH}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$ . Endlich das Kalksalz ( $\text{C}_2\text{CaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), welches in Wasser vollkommen unlöslich ist und sowohl als Erkennungsmittel für Oxalsäure, als auch zur Abscheidung derselben dient. Die Oxalate des Silbers und Quecksilbers zersetzen sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion in Metall und Kohlensäure.

**Oxalsäureester:** **Oxalsäuremethylester**,  $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , bei  $51^\circ$  schmelzender, bei  $162^\circ$  siedender Körper, welcher zur Reindarstellung des Methylalkohols dient; **Oxalsäureäthylester**,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , bei  $186^\circ$  siedende Flüssigkeit, vereinigt sich bei Gegenwart von Natriumalkoholat mit Essigester zu Oxallessigester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Die Oxalsäure bildet zwei Amidoderivate:

**Oxaminsäure**,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CONH}_2$ , durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniums oder durch Kochen des Oxamids mit wässrigem Ammoniak entstehend ( $\text{CONH}_2.\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2\text{NH}_4.\text{CONH}_2$ ), ist ein bei  $210^\circ$  unter Zersetzung schmelzendes Pulver.

**Oxamid**,  $\text{CONH}_2.\text{CONH}_2$ , entsteht sehr leicht auf Zusatz von Ammoniak zu Oxalsäureester und ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird es in Cyan,  $\text{CN}.\text{CN}$ , S. 110, übergeführt.

**Malonsäure**,  $\text{COOH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ , zuerst durch Oxydation aus der Aepfelsäure erhalten, wird aus der Cyanessigsäure,  $\text{CH}_2(\text{CN}).\text{CO}_2\text{H}$ , dargestellt, schmilzt bei  $134^\circ$  und zersetzt sich in höherer Temperatur zu Kohlensäure und Essigsäure.

Das Bariumsalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , und das Calciumsalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ , sind in Wasser schwer löslich.

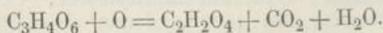
Ihre Ester werden entweder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Malonsäure oder der Cyanessigsäure dargestellt und sind farblose Flüssigkeiten, welche wegen ihrer früher erwähnten Eigenschaft, die beiden H des  $\text{CH}_2$  nacheinander gegen Natrium auszutauschen und Natriummalonsäureester, z. B.  $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , zu bilden, von hervorragender Bedeutung für die Synthese organischer Verbindungen geworden sind.

Der Methylester,  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ , siedet bei  $181^\circ$ , der Aethylester,  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , bei  $198^\circ$ .

Von der Malonsäure leiten sich die beiden Oxymalonsäuren, Tartronsäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$ , und Mesoxalsäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(\text{OH})_2.\text{CO}_2\text{H}$ , ab.

**Tartronsäure**,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , entsteht durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf den Aethylester der Trichlormilchsäure,  $\text{CCl}_3.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$ , und krystallisiert in grossen, farblosen Prismen, welche bei  $184^\circ$  schmelzen, indem sie sich in Kohlensäure, Wasser und Glycolid,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , zersetzen.

**Mesoxalsäure**,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(\text{OH})_2.\text{CO}_2\text{H}$ , aus der Dibrommalonsäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CBr}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , mittels Silberoxyd zu erhalten, krystallisiert in farblosen, leicht zerfliesslichen, bei  $115^\circ$  schmelzenden, krystallwasserhaltigen Säulen, ist zweibasisch, aber sehr unbeständig. Sie wird leicht zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydiert:



Von den Homologen der Malonsäure, welche bequem aus Natriummalonsäureester und Alkylhalogenen darstellbar sind, seien erwähnt:

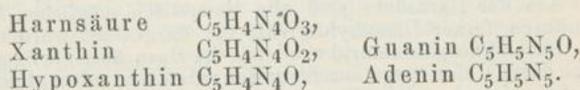
**Methylmalonsäure, Isobernsteinsäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , auch aus Cyanpropionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , darstellbar, isomer der Bernsteinsäure, leicht in Wasser löslich, schmilzt bei  $130^\circ$  und zerfällt bei  $150^\circ$  in Kohlensäure und Propionsäure. Ihr Aethylester siedet bei  $196^\circ$ .

**Aethylmalonsäure**,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , schmilzt bei  $111^\circ$ , die ihr isomere **Dimethylmalonsäure**,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CO}_2\text{H})_2$ , bei  $117^\circ$ .

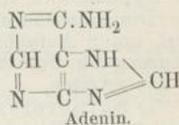
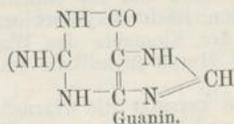
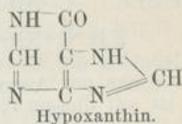
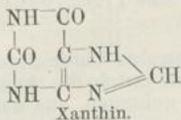
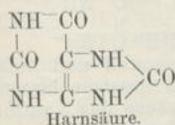
Die alkylirten Malonsäuren zerfallen alle beim Erhitzen in Kohlensäure und Fettsäuren.

### Harnsäuregruppe.

Von der Mesoxalsäure leitet sich eine Anzahl wichtiger im Tier- und Pflanzenkörper vorkommender und durch Zerfall der Eiweissstoffe entstandener Verbindungen ab, deren Hauptglied die Harnsäure ist. Es sind namentlich

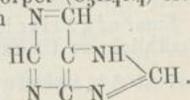


Die ersten drei sind Harnstoffderivate, das Guanin ein Guanidinderivat. Ihre Konstitution ist:



Ausserdem kommen in der Natur vor die drei Dimethylxanthine, Trimethylxanthin (Coffein) und Dimethylhypoxanthin (Carnin).

Alle diese Verbindungen bestehen aus einem sechsgliedrigen und einem fünfgliedrigen, je zwei Atome Stickstoff enthaltenden Ringe. Der ihnen zu Grunde liegende Körper ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ ) ist Purin genannt worden und hat die Konstitution

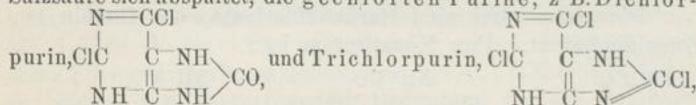


**Harnsäure**,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ , kommt frei und in Form von Salzen im Harn aller Wirbeltiere vor, in geringer Menge im Harn der Säugetiere (in sehr geringer Menge bei den

Pflanzenfressern, bei welchen sie durch die Hippursäure ersetzt wird), reichlich in den Sekreten der Vögel, Amphibien und vieler Insekten. Zuweilen setzt sie sich in der Harnblase ab und bewirkt die Entstehung von Blasensteinen. Auch ist sie die Ursache gichtischer Leiden, weil sie sich in den Gelenken in fester Form absetzt. Sie wird aus den Schlangensexkrementen, die der Hauptmasse nach aus harnsaurem Ammonium bestehen, dargestellt. Sie ist ein weisses leichtes krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit Basen bildet sie zwei Reihen von Salzen, welche fast alle schwer löslich sind, etwas leichter löslich ist das Lithiumsalz und namentlich einige Salze mit organischen Basen, wie z. B. das Piperazinsalz,  $C_5H_4N_4O_3 \cdot C_4H_5(NH)_2$ , welche deshalb bei gichtischen Leiden Anwendung finden.

Aus der Harnsäure sind alle theoretisch möglichen Methylharnsäuren, ferner Dimethylderivate etc. dargestellt worden.

Durch Phosphorchlorid werden in der Harnsäure die Sauerstoffatome durch Chlor ausgetauscht, und es entstehen, indem gleichzeitig Salzsäure sich abspaltet, die gechlorten Purine, z. B. Dichlor-



welche bei der Reduktion das Chlor durch Wasserstoff und beim Erwärmen mit Ammoniak durch die Amidgruppe ersetzen lassen. Es ist auf diesem Wege gelungen, aus der Harnsäure das Xanthin und Hypoxanthin, das Guanin und das Adenin darzustellen.

Die Harnsäure kann leicht oxydiert werden, dabei findet meist unter Aufnahme der Elemente des Wassers zunächst eine Abspaltung des einen Harnstoffradikals statt, schliesslich auch die des zweiten.

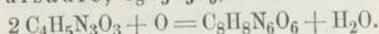
1) Salpetersäure zersetzt die Harnsäure bei gemässiger Einwirkung in Harnstoff und Allophan oder Mesoxylharnstoff  $C_4H_2N_2O_4 = CO \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{array} \right\rangle CO$ , bei stärkerer Einwirkung, z. B. beim Eindampfen der Harnsäure mit Salpetersäure, entsteht Parabansäure oder Oxalylharnstoff,  $C_3H_2N_2O_3 = CO \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{array} \right\rangle$ .

2) Eine alkalische Harnsäurelösung oxydiert sich an der Luft allmählich zu Uroxansäure,  $C_5H_5N_4O_6$ , durch Kaliumpermanganat zu Allantoïn  $C_4H_6N_4O_3 = CO \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ .

Behandelt man das Allophan mit Zink und Salzsäure, so wird es zu Dialursäure oder Tartronylharnstoff,  $C_4H_4N_2O_4 = CO \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CHOH}$ , reduziert.

Zwischen dem Alloxan und seinem Reduktionsprodukt, der Dialursäure, giebt es ein Zwischenprodukt, in welches sich sowohl das Alloxan bei nicht vollständiger Reduktion, wie auch die Dialursäure bei vorsichtiger Oxydation verwandeln, und welches schon entsteht, wenn man Alloxan mit Dialursäure (beide in Lösung) vermischt; es ist dies das Alloxantin  $C_8H_6N_4O_8$ , welches sehr schwer lösliche, sofort sich abscheidende Krystalle bildet.

Kocht man Alloxantin mit Chlorammoniumlösung, so spaltet es sich in Alloxan und Dialuramid oder Uramil,  $C_4H_5N_3O_3$  =  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CH.NH_2$ , welches in Wasser unlöslich ist und bei der Oxydation das Murexid,  $C_8H_8N_6O_6$ , d. i. das Ammoniumsalz der Purpursäure,  $C_8H_5N_5O_6$ , liefert:



Murexid entsteht auch auf Zusatz von kohlensaurem Ammonium zu einem Gemisch von Alloxan und Alloxantin und bildet goldglänzende Blättchen, die in Wasser wenig, aber mit intensiver Purpurfarbe, in kalter Kalilauge mit indigoblauer Farbe löslich sind. Durch Säuren wird es in Alloxan und Dialuramid zer-

setzt. Die Purpursäure,  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH.CO \\ NH.CO \end{array} \right\rangle C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \left\langle \begin{array}{l} CO.NH \\ CO.NH \end{array} \right\rangle CO$ ,

ist in freiem Zustande nicht existenzfähig.

Erhitzt man Dialursäure mit Glycerin, so findet eine weitere Reduktion statt, und es entsteht Hydurilsäure,  $C_8H_6N_4O_6$ ,

=  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CH-CH \left\langle \begin{array}{l} CO-NH \\ CO-NH \end{array} \right\rangle CO$ , welche mit  $2H_2O$  in schwer löslichen Prismen krystallisiert und bei weiterer Reduktion die Barbitursäure oder Malonylharnstoff,  $C_4H_4N_2O_3$

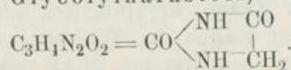
=  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CH_2$ , liefert. Letztere Verbindung, welche in grossen Prismen krystallisiert, durch Brom in Dibrombarbitursäure,  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CBr_2$ , durch Salpetersäure in Nitro-

barbitursäure,  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle CH.NO_2$ , durch salpetrige Säure

in Isonitrosobarbitursäure,  $CO \left\langle \begin{array}{l} NH-CO \\ NH-CO \end{array} \right\rangle C=N(OH)$ , übergeführt wird, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Malonsäure,  $COOH.CH_2.COOH$ , und Harnstoff.

Durch Reduktionsmittel erhält man aus der Parabansäure zunächst ein dem Alloxantin entsprechendes Zwischenprodukt, das Oxalantin,  $C_6H_6N_4O_6$ , bei weiterer Reduktion die Allantur-

säure oder Glyoxylharnstoff,  $C_3H_4N_2O_3 = CO \left\langle \begin{array}{l} NH-CO \\ NH-CH(OH) \end{array} \right\rangle$ , welche ihrerseits auf indirektem Wege reduziert werden kann zu Hydantoïn oder Glycolylharnstoff,



Hydantoïn bildet bei 206° schmelzende Nadeln und geht beim Kochen mit Barytwasser über in Hydantoïnsäure,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , welche auch durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff dargestellt werden kann, in grossen Prismen krystallisiert und bei stärkerer Einwirkung von Alkalien in Glycolsäure und Harnstoff zerfällt.

Das bei der Oxydation der Harnsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehende Allantoïn,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$  oder  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ , kommt in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im Harn der Kälber vor und bildet glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen.

Xanthin,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ , ist ein normaler Bestandteil vieler tierischer Gewebe und bildet ein amorphes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen.

Dimethylxanthin,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ , 1) Theobromin  $\begin{matrix} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{matrix} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \end{matrix}$ , ist im Kakao (*Theobroma cacao*) enthalten und bildet bitter schmeckende Krystalle.

2) Theophyllin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \text{---} \text{CO} \begin{matrix} | \\ \text{CO} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix}$ , ist im Thee enthalten und schmilzt bei 264°.

3) Paraxanthin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \text{---} \text{CO} \begin{matrix} | \\ \text{CO} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{matrix} \\ | \\ \text{NH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \end{matrix}$ , ist in sehr geringer Menge im Harn aufgefunden worden und schmilzt oberhalb 280°. Alle drei Dimethylxanthine sind synthetisch dargestellt worden.

Trimethylxanthin, Coffein oder Thein,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \text{---} \text{CO} \begin{matrix} | \\ \text{CO} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \end{matrix} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \end{matrix}$ ,

findet sich im Kaffee, Thee, Paraguaythee, in der Guarana, in den Cola-Nüssen und in geringer Menge im Kakao, krystallisiert mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in feinen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, verliert bei 120° sein Krystallwasser, schmilzt bei 234° und sublimiert bei

höherer Temperatur unzersetzt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. Innerlich genommen bewirkt es Zittern und Herzklopfen. Es findet als nervenerregendes Mittel vielfache Anwendung.

**Hypoxanthin** oder **Sarkin**,  $C_5H_4N_4O$ , kommt im Saft der Muskeln, in der Milz, Leber, den Nieren, im Gehirn etc. vor, ist ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Pulver, das basische Eigenschaften besitzt und beim Erhitzen auf  $150^{\circ}$  sich zersetzt. In ammoniakalischer Lösung giebt es mit Silbernitrat einen Niederschlag  $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$ . Neben ihm kommt im Muskelfleische vor

**Carnin**,  $C_7H_8N_4O + H_2O$ , ein farbloses in Wasser schwer lösliches Pulver, welches durch Salpetersäure in Hypoxanthin übergeht.

**Guanin**,  $C_5H_5N_5O$ , ist Hauptbestandteil der Spinnenexkremente, kommt ferner in geringer Menge im Guano vor und ist ein weisses Pulver, das sowohl mit Basen als auch mit Säuren sich verbindet. Durch Oxydation zersetzt es sich in Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure.

**Adenin**,  $C_5H_5N_5$ , entsteht neben Xanthin, Hypoxanthin und Guanin beim Kochen des Nucleins, einem Hauptbestandteil der Zellkerne der tierischen und pflanzlichen Gewebe von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{19}N_9P_3O_{22}$ , mit verdünnten Säuren und krystallisiert mit  $2H_2O$  in Nadeln.

Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin, das Adenin in Hypoxanthin verwandelt.

Von hoher Bedeutung sind die drei Dicarbonsäuren mit vier Kohlenstoffatomen: Bernsteinsäure,  $C_4H_6O_4$  oder  $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$ , Aepfelsäure,  $C_4H_6O_5$  oder  $CO_2H.CHOH.CH_2.CO_2H$ , Weinsäure,  $C_4H_6O_6$  oder  $CO_2H.CHOH.CHOH.CO_2H$ . Minder wichtig sind die Dicarbonsäuren, Oxalessigsäure,  $C_4H_4O_5$  oder  $CO_2H.CO.CH_2.CO_2H$ , und Dioxyweinsäure,  $C_4H_6O_8$  oder  $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$ .

**Bernsteinsäure**, Succinylsäure, *Acidum succinicum*,  $C_4H_6O_4$  oder  $COOH.CH_2.CH_2.COOH$ , findet sich fertig gebildet im Bernstein, in manchen Pflanzen und im tierischen Organismus. Sie entsteht in kleiner Menge bei der alkoholischen Gärung des Zuckers; durch Reduktion der Aepfelsäure und Weinsäure mittels Jodwasserstoffsäure; durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Aethylencyanid,  $C_2H_4(CN)_2$ :  $C_2H_4(CN)_2 + 4H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2NH_3$ , und wird durch Destillation des Bernsteins dargestellt.

Sie krystallisiert in monosymmetrischen Prismen, schmilzt bei 185<sup>0</sup>, siedet unter teilweiser Anhydridbildung bei 235<sup>0</sup> und ist in Wasser und heissem Alkohol löslich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten.

Von ihren Salzen sind die der Alkalien sehr leicht in Wasser löslich, die der übrigen Metalle schwer oder gar nicht löslich.

Von ihren Estern ist der **Methylester**,  $C_2H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ , bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei 19<sup>0</sup>, der **Aethyl-ester**,  $C_2H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , eine bei 218<sup>0</sup> siedende Flüssigkeit, welche mit Natrium den Succinylbernsteinsäureester,  $C_{12}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2$

$\begin{array}{c} | \\ CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ , liefert, der bei 126<sup>0</sup> schmilzt und in naher Beziehung zur Terephtalsäure (s. später) steht.

Das Bernsteinsäureanhydrid,  $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} > O$ , schmilzt bei 120<sup>0</sup> und siedet bei 261<sup>0</sup>.

Durch Brom wird die Bernsteinsäure in Mono- und Dibrombernsteinsäure,  $CO_2H \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und  $CO_2H \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ , übergeführt, mit Phosphorpentachlorid liefert sie Succinylchlorid,  $C_2H_4(COCl)_2$ , eine ölige, bei 190<sup>0</sup> siedende, durch Wasser zersetzbare, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Ammoniak Succinamid,  $C_2H_4(CONH_2)_2$ , erzeugt. Dieses krystallisiert in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab und giebt Succinimid,  $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} > NH$ , welches gleichfalls in farblosen Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  krystallisiert, bei 125<sup>0</sup> schmilzt und bei 287<sup>0</sup> siedet. Das Succinimid bildet Metallverbindungen, z. B.  $C_4H_4O_2Na_2$ . Bei der Destillation über Zinkstaub geht es in Pyrrol,

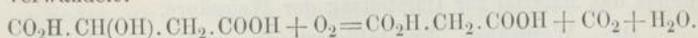
$\begin{array}{c} CH=CH \\ | \quad \quad | \\ CH=CH \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > NH$ , beim Kochen mit Natrium und Alkohol in Pyrrolidin,  $\begin{array}{c} CH=CH \\ | \quad \quad | \\ CH=CH \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > NH$ , über (s. später).

Das Nitril der Bernsteinsäure, das **Aethylencyanid**,  $C_2H_4(CN)_2$ , erhält man durch Erwärmen von Aethylenbromid mit Cyankalium. Es ist eine durchsichtige, bei 54<sup>0</sup> schmelzende krystallinische Masse.

**Aepfelsäure**, *Acidum malicum*,  $C_4H_6O_5$  oder  $CO_2H \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , kommt in vielen sauren Früchten (sauren Aepfeln, Stachelbeeren, Vogelbeeren) vor und kann aus der Bernsteinsäure durch Kochen der Brombernsteinsäure mit Silberoxyd, und aus der Weinsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten werden.

Sie wird gewöhnlich aus dem Saft der Vogelbeeren bereitet.

Sie bildet eine schwierig krystallisierende feste Masse, die an der Luft zerfließt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, bei 100° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Zur Bernsteinsäure steht sie in derselben Beziehung wie die Glycolsäure zur Essigsäure und wird durch Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure übergeführt. Mit chromsaurem Kalium digeriert, wird sie unter Kohlensäureabspaltung in Malonsäure verwandelt:



Mit Hefe zusammengebracht erleidet sie eine eigentümliche Gärung und liefert Bernsteinsäure, Essigsäure und Buttersäure.

Die natürlich vorkommende Aepfelsäure dreht die Polarisationssebene nach links. Aus Asparagin bezw. Asparaginsäure erhält man eine ebenso stark nach rechts drehende Aepfelsäure. Die künstlich aus Bernsteinsäure dargestellte endlich ist optisch unwirksam, kann aber in optisch aktive Säure übergeführt werden. Wir werden diesen physikalischen Unterschied bei chemischer Identität in schärferer Weise bei der Weinsäure kennen lernen.

Eine zur Aepfelsäure in naher Beziehung stehende Amidverbindung der Bernsteinsäure ist das **Asparagin**,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ .

Es kommt in den Spargeln, im Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen vor, krystallisiert mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  in wasserhellen Prismen, ist löslich in Wasser und verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen. In Berührung mit faulenden Körpern geht es in Bernsteinsäure über, durch salpetrige Säure wird es zu Aepfelsäure zersetzt.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien tauscht es wie alle Säureamide das  $\text{NH}_2$  des  $\text{CONH}_2$  gegen Hydroxyl aus und geht in **Asparaginsäure**, Amidobernsteinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , über.

Das Asparagin und die Asparaginsäure drehen die Ebene des polarisierten Lichts, und zwar kommt in der Natur meist das linksdrehende Asparagin vor (in den Wickenkeimen aber neben diesem auch das rechtsdrehende). Auf künstlichem Wege dargestelltes Asparagin, ebenso Asparaginsäure (z. B. aus Brombernsteinsäure oder deren Ester mittels Ammoniak) ist stets eine Verbindung von rechts- und linksdrehender Substanz. Das rechtsdrehende Asparagin besitzt süßen Geschmack, das linksdrehende schmeckt fade.

**Weinsäure**, *Acidum tartaricum* (Dioxybernsteinsäure),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  oder  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich in den Trauben vor. Sie entsteht durch Oxydation des Milchzuckers,

ferner aus der Dibrombernsteinsäure beim Kochen mit Silberoxyd.

Beim Lagern junger Weine setzt sich an die Wände der Fässer eine dicke Kruste an, welche das saure Kaliumsalz und das Calciumsalz der Weinsäure ist. Im Most sind beide gelöst, aber durch die fortschreitende Gärung des Mostes wird der Wein alkoholreicher, wodurch beide Salze aus dem Wein gefällt werden. Dieser Absatz des Weines heisst roher Weinstein und liefert das Material zur Darstellung der Weinsäure.

Die Weinsäure krystallisiert in monosymmetrischen Prismen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmeckt stark sauer und verbreitet, an der Luft erhitzt, den Geruch nach verbranntem Zucker. In wässriger Lösung besitzt sie (und ihre Salze) die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts zu drehen.

Rasch erhitzt, schmilzt sie bei etwa 170°, ist aber nach dem Erkalten eine gummiartige Masse; der trockenen Destillation unterworfen, liefert sie eine grosse Anzahl von Produkten, unter denen die Brenzweinsäure,  $C_5H_8O_4$ , und Brenztraubensäure,  $C_5H_4O_3$ , hervorzuheben sind. Durch konzentrierte Salpetersäure wird sie in den Salpetersäureester,  $CO_2H \cdot CH(ONO_2) \cdot CH(ONO_2) \cdot CO_2H$ , Nitroweinsäure genannt, übergeführt, welche durch Wasser, am besten bei Gegenwart von salpetriger Säure, zu der sehr unbeständigen Dioxyweinsäure,  $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ , deren Natriumsalz in Wasser schwer löslich ist, zersetzt wird. In wässriger Lösung zerfällt die Dioxyweinsäure in Kohlensäure, Wasser und Tartronsäure,  $C_3H_4O_5$  (s. S. 138).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Weinsäure zuerst zu Aepfelsäure, dann zu Bernsteinsäure reduziert.

Charakteristisch für die Weinsäure ist die Schwerlöslichkeit des sauren Kalium- und sauren Ammoniumsalmes. Von den neutralen Salzen, welche Tartrate heissen, sind die der Alkalien sehr leicht in Wasser löslich, die aller anderen Metalle unlöslich.

Hervorzuheben sind:

**Weinstein**, saures weinsaures Kalium, *Tartarus*,  $C_4H_5KO_6$ , in kaltem Wasser sehr schwer löslich und für die Weinsäure charakteristisch.

Neutrales Kaliumtartrat,  $C_4H_4K_2O_6$ , in Wasser leicht löslich. Durch Säuren wird dieses Salz in das saure Salz verwandelt.

Kalium-Natriumtartrat,  $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$ , Seignettesalz, *Tartarus natronatus*, durch Sättigen von

Weinstein mit kohlensaurem Natrium darzustellen, bildet wasserhelle, rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen.

Saures Ammoniumsalz,  $C_4H_5(NH_4)O_6$ , ist in Wasser schwer löslich, das neutrale Salz ist leicht löslich.

Calciumsalz,  $C_4H_4CaO_4 + 4 H_2O$ , eine in kaltem Wasser fast unlösliche Verbindung, die in kalter Kalilauge löslich ist, durch Kochen aber wieder abgeschieden wird. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für Weinsäure und dient als Erkennungsmittel derselben.

Weinsaures Antimonyl-Kalium,  $C_4H_4K(SbO)_6 + \frac{1}{2}H_2O$ , **Brechweinstein**, *Tartarus stibiatus*, wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd dargestellt, bildet farblose, rhombische Octäeder und Tetraëder, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und wirkt brechen-erregend. Bei  $200^{\circ}$  spaltet es ein Molekül Wasser ab und liefert die Verbindung  $C_4H_2KSbO_6$ .

Physikalisch lassen sich vier Modifikationen der Weinsäure unterscheiden, die jedoch in ihren chemischen Eigenschaften wenig verschieden sind:

1) **Inaktive Weinsäure**, Mesoweinsäure. Sie wirkt nicht auf polarisiertes Licht.

Sie entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Silberoxyd, aus Maleinsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, aus Sorbin und Erythrit durch Oxydation mit Salpetersäure und neben Traubensäure beim Erhitzen der gewöhnlichen Weinsäure mit Wasser auf  $165^{\circ}$ . Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, auch ihr saures Kaliumsalz ist leicht löslich. Mit Wasser auf  $175^{\circ}$  erhitzt, geht sie zum Teil in Traubensäure über.

2) **Traubensäure**. Diese wirkt zwar auch nicht auf polarisiertes Licht, kann aber in optisch wirksame Weinsäure übergeführt werden. Lässt man das Natriumammoniumsalz derselben,  $C_4H_3Na(NH_4)O_6$ , krystallisieren, so entstehen zwei Gattungen sonst gleicher Krystalle, die sich voneinander so unterscheiden, dass die eine Gattung genau das Spiegelbild der andern ist, namentlich dass eine hemiëdrische Fläche bei den einen rechts, bei den andern in gleicher Stellung links sich befindet. Trennt man jede Gattung durch Auslesen der Krystalle und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so geben die einen

3) **Rechtswेinsäure**, welche die Polarisationssebene nach rechts dreht, und die andern

4) **Linkswेinsäure**, welche die Polarisationssebene um gleich viele Grade nach links dreht.

Die gewöhnliche Weinsäure ist Rechtsweinsäure, zuweilen ist neben ihr (als saures Kalium- und als Calciumsalz) die Traubensäure im Weinstein enthalten.

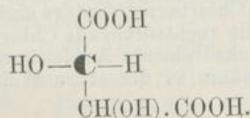
Die Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mit Salpetersäure, ferner bei der Oxydation von Fumarsäure mit Kaliumpermanganat, dann bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal, wobei zuerst das Additionsprodukt des Glyoxals mit der Blausäure sich bildet und dieses durch die Salzsäure zerlegt wird, endlich neben inaktiver Weinsäure beim Erhitzen von Rechtsweinsäure mit Wasser auf 165°, und krystallisiert mit 1 H<sub>2</sub>O in rhombischen, langsam verwitternden Prismen. Ihre Salze gleichen im allgemeinen denen der Rechtsweinsäure.

Wie früher bei der Fleischmilchsäure (S. 128), bei der Aepfelsäure, beim Asparagin und bei der Asparaginsäure, lernen wir bei der Weinsäure die eigentümliche Fähigkeit mancher organischer Verbindungen kennen, in flüssigem Zustande, also in irgend einer Flüssigkeit gelöst, auf polarisiertes Licht eine bestimmte Wirkung auszuüben, die Ebene desselben um eine gewisse Grösse entweder nach rechts oder nach links zu drehen. Die Grösse der Drehung ist abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Lösung. Wir werden später eine sehr grosse Zahl organischer Verbindungen zu besprechen Gelegenheit haben, welche diese Fähigkeit besitzen, optisch aktiv sind. Aber es verdient erwähnt zu werden, dass alle Verbindungen, welche in der Natur vorkommend optisch aktiv sind, oder welche, aus aktiven Stoffen auf chemischem Wege dargestellt, Drehungsvermögen besitzen, diese charakteristische Eigenschaft nicht zeigen, sobald sie aus optisch indifferenten Substanzen hergestellt werden. Allein wir haben soeben bei der „inaktiven“ Weinsäure erfahren, dass es zuweilen durch chemische Operationen gelingt, derartige inaktive Verbindungen in aktive überzuführen. Es ist nämlich ermittelt worden, dass einer jeden Substanz, welche die Polarisationsebene nach rechts zu drehen imstande ist, eine chemisch gleiche entspricht, welche genau um ebenso viele Grade nach links dreht, und dass die synthetisch dargestellten und deshalb optisch inaktiven Verbindungen aus gleichen Mengen rechts- und linksdrehender Verbindung bestehen, sodass die Wirkung der einen Hälfte auf das polarisierte Licht durch die gleich grosse, nach entgegengesetzter Richtung wirkende Kraft der anderen Hälfte aufgehoben wird. In sehr vielen

Fällen lässt sich mit Aufopferung eines Teils der Substanz aus derartigen „inaktiven“ oder „racemischen“ Verbindungen ein „aktiver“ Teil direkt isolieren, wenn man nämlich die Verbindung unter geeigneten Bedingungen, z. B. durch den Schimmelpilz, *Penicillium glaucum*, teilweise vergären lässt. Es wird hierbei hauptsächlich entweder der rechtsdrehende oder der linksdrehende Anteil zerstört, und der noch intakt gebliebene Rest zeigt Drehungsvermögen. (Säet man in Traubensäurelösung den Schimmelpilz aus, so wird die Rechtsweinsäure zerstört und Linksweinsäure bleibt übrig).

Besser noch ist es, wenn möglich, Salze der betreffenden Verbindung mit einer optisch aktiven Substanz darzustellen, wenn dieselbe, z. B. wie die Traubensäure, eine Säure ist, mit einer optisch aktiven Basis, und umgekehrt, und diese krystallisieren zu lassen. Es krystallisiert meist zuerst das Salz der einen Hälfte der Substanz, welche optisch aktiv ist, und dann das der anderen Hälfte, sodass auf diesem Wege die beiden isomeren Verbindungen nebeneinander gewonnen werden können.

Aber man hat noch eine weitere interessante Thatsache aufgefunden, welche alle optisch aktiven Substanzen gemeinsam haben, dass in ihnen nämlich wenigstens ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, dessen vier Affinitäten durch vier verschiedene Radikale gesättigt sind. In der Fleischmilchsäure z. B.,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ist das mittlere Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit  $\text{CH}_3$ ; 4) mit  $\text{CO}_2\text{H}$ . In der Aepfelsäure z. B.,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , ist das dritte Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit  $\text{CO}_2\text{H}$ ; 4) mit  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , also wiederum mit vier untereinander verschiedenen Radikalen. In der Weinsäure endlich,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , sind die beiden mittleren Kohlenstoffatome jedes mit vier verschiedenen Radikalen verbunden; 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit  $\text{CO}_2\text{H}$ ; 4) mit  $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Noch klarer tritt dieser Umstand hervor, wenn wir die Weinsäure folgendermassen schreiben:



Ein derartiges Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist, bezeichnet man als **asymmetrisches Kohlenstoffatom**. Alle optisch aktiven Verbindungen enthalten wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sobald in einer optisch aktiven Verbindung durch irgend eine chemische Reaktion die Asymmetrie des Kohlenstoffs vernichtet wird, ist die neu entstehende Verbindung optisch inaktiv. Wenn z. B. in der Aepfelsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , das  $\text{CH}(\text{OH})$  in  $\text{CH}_2$  verwandelt wird, ist die Asymmetrie des Kohlenstoffs nicht mehr vorhanden; denn es sind mit ihm zwei H, zwei miteinander identische Atome vereinigt. Die entstehende Verbindung  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Bernsteinsäure) muss optisch inaktiv sein.

Jede Verbindung, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, kann in drei Modifikationen auftreten: 1) einer rechtsdrehenden, 2) einer ebenso stark linksdrehenden und 3) einer optisch inaktiven, „racemischen“, welche letztere aus der Vereinigung je eines Moleküls der rechtsdrehenden mit einem Molekül der linksdrehenden Modifikation entstanden ist (vgl. z. B. Aepfelsäure).

Enthält jedoch eine Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, so ist noch eine vierte „inaktive“ Modifikation möglich. Denn da das optische Drehungsvermögen der Substanz durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingt ist, so kann bei dem Vorhandensein von zwei derartigen Kohlenstoffatomen das eine die Wirkung des anderen ganz oder teilweise aufheben, weil es innerhalb des Moleküls eine der drehenden Kraft des anderen entgegengesetzte Wirkung besitzt. In der inaktiven Weinsäure (Mesoweinsäure) haben wir diese vierte Modifikation.

Von Interesse ist noch die Thatsache, dass man das Drehungsvermögen der Körper auch umzukehren vermag. So kennt man, wie oben S. 145 erwähnt ist, neben der in den sauren Früchten vorkommenden linksdrehenden Aepfelsäure auch die aus Asparaginsäure zu erhaltende rechtsdrehende Aepfelsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Wird eine der beiden Aepfelsäuren mit Phosphorpentachlorid erwärmt, so erhält man die Chlorbernsteinsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und zwar aus der rechtsdrehenden Aepfelsäure die linksdrehende Chlorbernsteinsäure und umgekehrt. Werden diese beiden Chlorbernsteinsäuren mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so gehen sie wieder in Aepfelsäure über, die rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure liefert auch rechtsdrehende Aepfelsäure, die linksdrehende Chlorbernsteinsäure linksdrehende Aepfelsäure. Dagegen liefert die rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure mit Natriumhydroxyd linksdrehende Aepfelsäure, und die linksdrehende Chlorbernsteinsäure in derselben Weise rechtsdrehende Aepfelsäure.

Ebenfalls als Dioxybernsteinsäure ist die Oxalessigsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , zu betrachten, welche als freie Säure nicht beständig ist und deren Ester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf ein Gemisch von Oxalsäureester und Essigester entsteht, eine im luftverdünnten Raume unzersetzt siedende Flüssigkeit ist und ebenso wie Acetessigester beim Verseifen sich zersetzt entweder in Oxalsäure, Essigsäure und Alkohol, oder in Kohlensäure, Brenztraubensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und Alkohol.

**Brenzweinsäure** oder **Methylbernsteinsäure**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , entsteht bei der trockenen Destillation der Weinsäure und schmilzt bei  $112^\circ$ . Bei  $200^\circ$  geht sie in ihr Anhydrid (bei  $32^\circ$  schmelzend, bei  $247^\circ$  siedend) über.

**Dimethylbernsteinsäure.** 1) Asymmetrische Dimethylbernsteinsäure,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} < \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , schmilzt bei  $140^\circ$ ;

2) Symmetrische Dimethylbernsteinsäure,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , besitzt wie die Weinsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Man kennt zwei Isomere, von denen die eine, der Traubensäure entsprechend, bei  $192^\circ$  unter teilweise Uebergang in ihr bei  $38^\circ$  schmelzendes Anhydrid schmilzt, die andere, weit leichter lösliche, bei  $120^\circ$  schmilzt und ein bei  $87^\circ$  schmelzendes Anhydrid bildet. Beide sind optisch inaktiv.

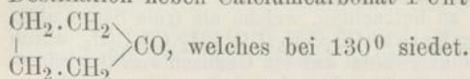
**Trimethylbernsteinsäure**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt bei  $151^\circ$ , ihr Anhydrid bei  $31^\circ$ , **Tetramethylbernsteinsäure**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt bei  $190^\circ$  unter Uebergang in ihr bei  $147^\circ$  schmelzendes Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

**Glutarsäure**,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , isomer der Brenzweinsäure, der Dimethylmalonsäure und Aethylmalonsäure, kann aus Trimethyleneyanid dargestellt werden, schmilzt bei  $97^\circ$  und siedet fast unzersetzt bei etwa  $300^\circ$ .

**Oxyglutarsäure**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus Glutaminsäure durch salpetrige Säure zu erhalten, geht leicht in ihr bei  $50^\circ$  schmelzendes Laktone über. **Glutaminsäure**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und **Glutamin**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ , kommen neben Asparaginsäure und Asparagin in Pflanzenkeimen vor. Man kennt drei Modifikationen, die rechtsdrehende, linksdrehende und optisch inaktive.

**Adipinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , zuerst durch Oxydation der Fette erhalten, schmilzt bei  $148^\circ$  und siedet bei  $205^\circ$ . Ihr Kalksalz giebt bei der trockenen

Destillation neben Calciumcarbonat Pentamethylenketon,



**Normale Pimelinsäure**,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht bei der Oxydation der Fette, schmilzt bei  $102^0$ .

**Korksäure, Suberinsäure**,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , durch Oxydation von Kork erhalten, schmilzt bei  $140^0$ .

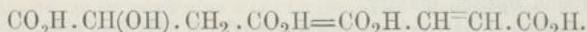
**Sebacinsäure**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht bei der Oxydation der Fettsäuren und schmilzt bei  $133^0$ .

### Ungesättigte Dicarbonsäuren.

Von den zweibasischen Säuren, in welchen Aethylenbindungen vorhanden sind, und welche sich deshalb wie die ungesättigten einbasischen Säuren hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Chlor, Brom, Jod, Brom- und Jodwasserstoff zu addieren, verhalten, sind einige aus Malonsäureester dargestellt worden, z. B. Methylmalonsäure,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Allylmalonsäure etc.

Von grösserem Interesse sind **Fumarsäure** und **Maleinsäure**, beide  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ .

Erhitzt man Aepfelsäure auf  $150^0$ , so geht sie unter Wassererspaltung über in Fumarsäure,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ :



Die **Fumarsäure**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , kommt in vielen Pflanzen vor, so im isländischen Moos, in *fumaria officinalis*, entsteht auch aus Chlor- oder Brombernsteinsäure und ist eine in feinen Nadeln krystallisierende Substanz, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei  $200^0$  ist sie flüchtig, geht aber dabei über in das Anhydrid der isomeren **Maleinsäure** (ebenfalls  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ), welche bei  $130^0$  schmilzt, leicht löslich in Wasser ist und, längere Zeit auf  $130^0$  erhitzt, sich wieder in Fumarsäure zurückverwandelt. Beide Säuren gehen durch Reduktion in

Bernsteinsäure über. Das **Maleinsäureanhydrid**,  $\begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{CO} \\ || \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{O}$ , schmilzt bei  $53^0$  und siedet bei  $202^0$ .

Es ist bereits bei Besprechung der ungesättigten Fettsäuren kurz erwähnt worden (s. S. 74), dass in den meisten Fällen je zwei isomere ungesättigte Säuren bekannt sind,

welchen man die gleiche Struktur zuzuschreiben genötigt ist, z. B. Crotonsäure und Isocrotonsäure, beide  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Angelikasäure und Tiglinsäure,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , Oelsäure und Elaïdinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , Erucasäure und Brassidinsäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ . Diese Isomerie zu erklären, diene folgende Auseinandersetzung, welche zugleich die auffallende Thatsache, dass nur diejenigen organischen Verbindungen, in denen wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten ist, die Polarisations Ebene zu drehen vermögen, uns begreiflich macht.

Unsere Formeln sollen die Aneinanderkettung der Kohlenstoffatome und die Verteilung der mit diesen verbundenen Atome und Radikale veranschaulichen. Bei unseren Formeln, welche stets die Anordnung der Atome in einer Ebene besitzen, ist deshalb nur ein Teil unserer Anschauungen über die Lagerung der Atome ausgedrückt; denn in Wirklichkeit sind doch die Atome eines Moleküls nicht in einer Ebene, sondern fast stets nach allen drei Dimensionen des Raumes verteilt.

In der einfachsten Kohlenstoffverbindung, in  $\text{CH}_4$ , ist die Verteilung der 4 H im Raume um das Kohlenstoffatom nach den vier Richtungen der Ecken eines regulären Tetraëders, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom sich befindet, zu denken, wie Fig. 1 zeigt. Die Entfernung der Ecken des Tetraëders von dem Mittelpunkt, d. h. der einzelnen Atome oder Radikale von dem mit diesem verbundenen Kohlenstoffatom, hängt von der Natur dieser Atome oder Radikale ab und ist jedenfalls für Chlor eine andere als für Wasserstoff etc. Ist nun ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verbunden, so entsteht ein unregelmässiges Tetraëder, dessen vier Ecken in einer entweder nach rechts oder nach links gewundenen Schraubenlinie liegen. Daher sind alle Verbindungen, welche ein mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen verbundenes, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, wenn sie in flüssigem Zustande sich befinden, optisch aktiv.

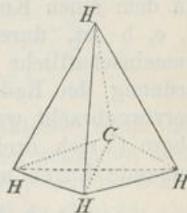


Fig. 1.

Sind in einem Molekül zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität miteinander vereinigt, so können wir uns ein derartiges Molekül vorstellen als aus zwei mit je einer Ecke mit-

einander verbundenen Tetraëdern bestehend, wie in Fig. 2 und 3 anschaulich gemacht ist. In diesen Figuren sind der Uebersichtlichkeit wegen die Buchstaben C in dem Mittelpunkte mit den Anziehungsrichtungen nach den Ecken fortgelassen worden, ebenso sind die Atome oder Radikale durch Buchstaben a, b, c angedeutet. In einem solchen System können die beiden Tetraëder um ihre gemeinsame Achse sich drehen, es kann deshalb das obere Tetraëder der Fig. 2 sehr leicht in die Lage der Fig. 3 übergehen.

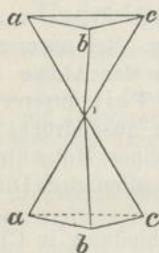


Fig. 2.

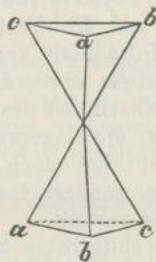


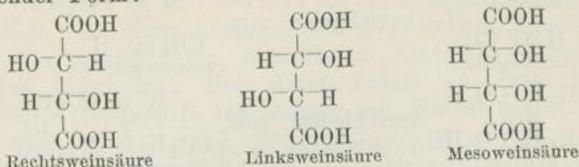
Fig. 3.

Wenn die drei Radikale a, b, c untereinander verschieden sind, so ist leicht einzusehen, dass, wenn in Fig. 2 und 3 an dem einen Kohlenstoff die Anordnung der drei Radikale a, c, b ist, durch Drehung der Kohlenstoffatome um ihre gemeinschaftliche Achse niemals eine Gleichheit in der Anordnung der Radikale in den beiden Hälften des Moleküls hervorgebracht werden kann, vielmehr werden, wenn wir das obere C sich drehend, das untere C fest uns denken, nur folgende Lagen möglich sein:

$$1) \frac{a, c, b}{a, b, c} \quad 2) \frac{b, a, c}{a, b, c} \quad 3) \frac{c, b, a}{a, b, c}$$

Das ist aber nichts anderes als dass, wenn beide C asymmetrisch sind, die Radikale an dem einen in rechtsdrehender, an dem andern in linksdrehender Schraubewindung angeordnet sich befinden; die eine Hälfte des Moleküls wird also optisch rechtsdrehend, die andere Hälfte bei Gleichheit der beiden Hälften ebenso stark linksdrehend fungieren, folglich die Substanz selbst optisch inaktiv sein. Die inaktive Weinsäure oder Mesoweinsäure scheint diese Konstitution zu besitzen.

Um dieser „sterischen Isomerie“ durch die Formel Ausdruck zu verleihen, schreibt man die Weinsäuren in folgender Form:



Rechtsweinsäure + Linksweinsäure giebt Traubensäure.

Sind in dem Molekül einer Substanz mehr als zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so steigt die Anzahl der möglichen „stereochemischen“ Isomeriefälle sehr rasch. Bei drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind acht Isomerien möglich, bei vier asymmetrischen sind 16 Isomeriefälle, bei  $n$  asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind  $2^n$  Isomeriefälle möglich.

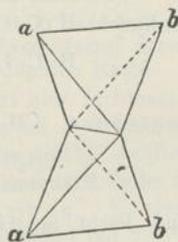


Fig. 4.

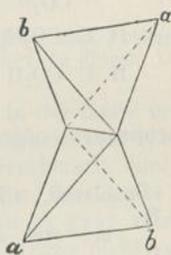
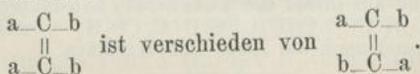
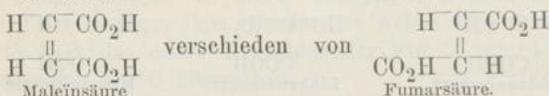
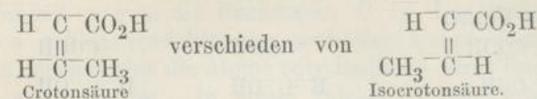


Fig. 5.

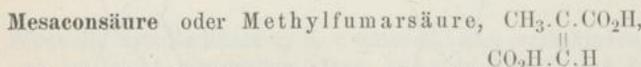
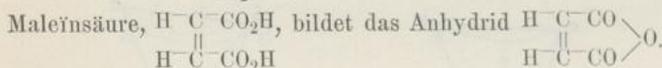
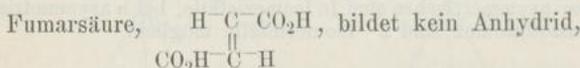
Wenn jedoch die beiden Kohlenstoffatome nicht mit einer, sondern mit zwei Affinitäten aneinander gebunden sind, dann sind, wie in den Fig. 4 und 5 angedeutet ist, die beiden Tetraëder mit einer Kante zusammenhängend zu denken, eine gemeinschaftliche Achse, um welche die beiden Tetraëder sich drehen können, ist also nicht mehr vorhanden, und es muss ein Molekül der Form Fig. 4 verschieden sein von einem Molekül der Form Fig. 5; denn in Fig. 4 sind je zwei gleiche Atome oder Radikale, in Fig. 5 je zwei ungleiche miteinander korrespondierend. Dieses Verhältnis lässt sich auch folgendermassen ausdrücken:



Setzen wir für die Buchstaben a und b Atome oder Radikale, so erhalten wir folgende Isomere:



Aus diesen Formeln ist auch leicht zu erkennen, dass die Fumarsäure kein Anhydrid zu bilden imstande ist, wohl aber die Maleïnsäure, und dass beim Erhitzen die Fumarsäure sich in Maleïnsäureanhydrid verwandelt:



bei 202° schmelzend, Citraconsäure oder Methylmaleïnsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,

bei 80° schmelzend und leicht in das bei 70° schmelzende, bei 214° siedende Anhydrid,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ , übergehend

und Itaconsäure oder Methylenbernsteinsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ ,

bei 161° schmelzend, leicht in das bei 68° schmelzende Anhydrid,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ , übergehend, entstehen durch Destillation der Citronensäure. Diesen drei Säuren isomer ist die Glutaconsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , alle  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$  zusammengesetzt.

**Acetylendicarbonsäure**,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus Dibrombernsteinsäure mittels alkoholischer Kalilauge dargestellt, krystallisiert mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in verwitternden Krystallen. Sie schmilzt bei 175°.

Aus der Propargylsäure ist durch Oxydation der Kupferverbindung mittels Ferricyankalium dargestellt worden die Diacetylendicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und aus dieser die Tetracetylendicarbonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche beide explosiv sind und auch am Licht sich zersetzen.

## Dreiwertige Alkohole und deren Oxydationsprodukte.

Wie oben S. 120 erwähnt ist, heissen die dreiwertigen Alkohole nach ihrem Anfangsgliede Glycerine. Sie können aus den ungesättigten einwertigen Alkoholen dargestellt werden, indem man diese durch Zusatz von Brom in die Dibromide verwandelt und letztere mit Wasser erhitzt.

**Glycerin**, Oelsüss, *Glycerinum*,  $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$ . Das Glycerin (von Scheele 1779 entdeckt) kommt in fast allen pflanzlichen und tierischen Fetten vor, welche, wie mehrfach erwähnt, die Ester des Glycerins mit einbasischen Säuren sind, in denen alle drei Hydroxylwasserstoffe des Glycerins durch Säurereste vertreten sind. In geringer Menge entsteht Glycerin bei der alkoholischen Gärung des Zuckers (ca. 3 Proz. des vergorenen Zuckers).

Man stellt es fabrikmässig dar, indem man Fette mit überhitztem Wasserdampf zersetzt, und reinigt es durch Destillation im luftverdünnten Raum.

Es ist eine farblose, syrupdicke, in der Kälte erstarrende und dann bei  $22^{\circ}$  schmelzende Flüssigkeit von 1,265 spezifischem Gewicht, besitzt süßes Geschmack und ist mit Wasser und Alkohol mischbar. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Es destilliert, wenn es ganz rein ist, fast ohne Zersetzung bei  $290^{\circ}$ , wenn es dagegen nicht vollständig rein ist, zersetzt es sich bei ca.  $275^{\circ}$  in Arolein,  $C_3H_4O$ , und Wasser. Mit überhitzten Wasserdämpfen ist es leicht destillierbar.

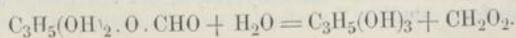
Digert man Glycerin mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man Isopropyljodid,  $CH_3.CHJ.CH_3$ .

Vermischt man Glycerin mit zweifach Jodphosphor,  $PJ_2$ , so entsteht unter starker Wärmeentwicklung Allyljodid,  $C_3H_5J$ , Propylen,  $C_3H_6$ , und Jod:  $C_3H_5(OH)_3 + PJ_2 = C_3H_5J + PH_3O_3 + J$ .

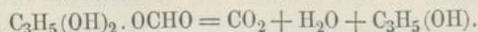
Ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure liefert bei  $110^{\circ}$  Ameisensäure. Hierbei bildet sich zuerst der primäre Oxalsäureester des Glycerins, welcher durch Erhitzen auf  $110^{\circ}$  unter Kohlenensäureentwicklung in den Ameisensäureester umgewandelt wird:



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



Erhitzt man aber den bei  $110^{\circ}$  entstandenen Ameisensäure-ester des Glycerins ohne Zusatz von Wasser auf  $180^{\circ}$ , so findet abermals eine Entwicklung von Kohlensäure statt, zugleich spaltet sich Wasser ab, und es entsteht Allylalkohol,  $C_3H_5OH$ :



Destilliert man Glycerin mit Ammoniumphosphat, so erhält man  $\beta$ -Picolin,  $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH-N \\ \diagdown CH-CH \end{matrix} \Rightarrow CH$  (s. später).

Bei vorsichtiger Oxydation mit Brom oder Salpetersäure verwandelt sich das Glycerin in ein Gemisch von Glycerinaldehyd,  $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHO$ , und Dioxyaceton,  $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$ , Glycerose genannt, welche beiden auf Zusatz verdünnter Alkalien miteinander zu einem Zucker,  $C_6H_{12}O_6$ , (Acrose) sich vereinigen.

Als Alkohol bildet das Glycerin ätherartige Verbindungen: 1) mit einwertigen Alkoholen gemischte Aether, z. B. Aethylin,  $C_3H_5(OH)_2 \cdot OC_2H_5$ , Diäthylin,  $C_3H_5 \cdot OH \cdot (OC_2H_5)_2$ , und Triäthylin,  $C_3H_5(OC_2H_5)_3$ ; 2) durch Wasserabspaltung, entweder aus einem Mol., entsprechend dem Aethylenoxyd, die

**Glycidverbindungen**, (z. B. Glycid,  $\begin{matrix} CH_2OH \cdot CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rangle O$ , bei  $162^{\circ}$

siedend, Epichlorhydrin,  $CH_2Cl \cdot \begin{matrix} CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rangle O$  (bei  $117^{\circ}$  siedend), oder

aus mehreren Molekülen, die Polyglycerine, z. B. Diglycerin,  $C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$  u. s. w. dicke, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, und Glycerinäther,  $C_3H_5 \cdot O_3 \cdot C_3H_5$ , welcher neben Allylalkohol aus Glycerin entsteht und bei  $170^{\circ}$  siedet.

Als dreiwertiger Alkohol bildet das Glycerin ferner sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Säuren drei Reihen von Estern, unter denen die Neutralester die wichtigsten sind.

Durch Salzsäure wird Glycerin je nach der Dauer der Einwirkung in „Chlorhydrine“ übergeführt: Monochlorhydrin,  $C_3H_5(OH)_2Cl$ , Dichlorhydrin,  $C_3H_5(OH)Cl_2$ , Trichlorhydrin,  $C_3H_5Cl_3$ , indem die drei OH nacheinander durch Chlor ersetzt werden.

Monochlorhydrin,  $C_3H_7ClO_2$ , entsteht durch Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem Glycerin und siedet bei  $220^{\circ}$ ; Dichlorhydrin,  $C_3H_6Cl_2O$ , entsteht in zwei Isomeren:  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$  (Siedep.  $172^{\circ}$ ) und  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2OH$  (Siedep.  $182^{\circ}$ ) bei längerem Erhitzen mit Salzsäure. Durch Einwirkung von Kalilauge spalten sie HCl ab und liefern Epichlorhydrin,  $C_3H_5ClO$ . Trichlorhydrin,  $C_3H_5Cl_3$ , entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin, siedet bei  $158^{\circ}$  und riecht dem Chloroform ähnlich.

Den Chlorhydrinen entsprechen Bromhydrine, Chlorbromhydrine etc.

Tropft man Glycerin in ein abgekühltes Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht der Glycerinsalpetersäureester,  $C_3H_5(ONO_2)_3$ , fälschlich als **Nitroglycerin** bezeichnet, ein blassgelbes, leicht heftig explodierendes Oel, welches als Sprengmittel benutzt wird. Bei niedriger Temperatur erstarrt es und schmilzt dann bei  $11^{\circ}$ . Sein Dampf erregt Schwindel. Mit Infusorienerde (Kieselgur) vermischt, führt es den Namen Dynamit. Mit Schiessbaumwolle bildet es eine bei etwas höherer Temperatur gallertartige Masse. Mischungen von Nitroglycerin mit Schiessbaumwolle werden als Sprengmittel (Sprenggelatine) und als Schiessmittel (rauchschwaches Pulver) benutzt.

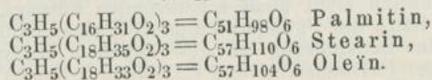
Mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt, bildet das Glycerin die Glycerinschwefelsäure,  $C_3H_5(OH)_2HSO_4$ , mit Phosphorsäureanhydrid die **Glycerinphosphorsäure**,  $C_3H_5(OH)_2H_2PO_4$ , welche auch durch Zersetzung des im Gehirn und Eidotter vorkommenden Lecithins (s. Eiweisskörper) entsteht.

Noch wichtiger sind die Ester des Glycerins mit den Fettsäuren.

Durch Erhitzen mit Essigsäure erhält man die Essigester des Glycerins, **Acetine** genannt, und zwar bei  $100^{\circ}$  das **Monacetin**,  $C_3H_5(OH)_2 \cdot OC_2H_3O$ , bei  $200^{\circ}$  das **Diacetin**,  $C_3H_5OH(OC_2H_3O)_2$ , und bei  $250^{\circ}$  das **Triacetin**,  $C_3H_5(OC_2H_3O)_3$ , alle drei dickliche Flüssigkeiten; die Neutraester des Glycerins mit den Fettsäuren sind die **Fette**.

### Fette.

Die in der Natur vorkommenden Fette sind meist Gemenge von Glyceriden der Palmitinsäure,  $C_{16}H_{32}O_2$ , der Stearinsäure,  $C_{18}H_{36}O_2$ , und der Oelsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ .



Sie sind im Tier- und Pflanzenreich sehr verbreitet. Bei den Tieren finden sie sich hauptsächlich unter der Haut, um die Eingeweide und auf den Muskeln, bei den Pflanzen vorzüglich in den Samen. In reinem Zustande sind sie farblos, ohne Geruch und Geschmack, jedoch sind sie meist wegen eingetretener geringer Zersetzung oder wegen geringer Beimengungen etwas gefärbt und besitzen dann Geruch und Geschmack.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Fette entweder flüssig oder fest, was durch das verschiedene Verhältnis zwischen Olein

und den Glyceriden der Palmitin- und Stearinsäure (Palmitin und Stearin) bedingt ist. Das Stearin nämlich,  $C_3H_5(C_{15}H_{31}O_2)_3$ , schmilzt bei  $71^\circ$ , das Palmitin,  $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ , bei  $61^\circ$ , das Oleïn,  $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)_3$ , dagegen ist bei  $0^\circ$  noch flüssig. Wenn demnach bei einem Fett das Oleïn vorherrscht, so ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wenn hingegen das Palmitin und namentlich das Stearin vorherrscht, so ist das betreffende Fett bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei um so höherer Temperatur, je weniger Oleïn und je mehr Stearin es enthält. Die festen Fette heissen je nach ihrer Konsistenz Talg, Butter, Schmalz, die flüssigen Fette heissen fette Oele. Alle Fette sind unter  $100^\circ$  schmelzbar.

In Wasser sind sie unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether leicht löslich. Auf Papier und Holz erzeugen sie durchscheinende, beim Erwärmen nicht verschwindende Flecke, die sog. Fettflecke. Sie lassen sich, ohne Veränderung zu erleiden, bis auf etwa  $300^\circ$  erhitzen, in höherer Temperatur jedoch werden sie vollständig zersetzt. Es entstehen dabei verschiedene Kohlenwasserstoffe, verschiedene Säuren, darunter Kohlensäure, und andere meist unangenehm riechende Stoffe, darunter Acroleïn. Sie sind leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben.

Durch Alkalien und alkalische Erden werden die Fette verseift, d. h. zerlegt in Glycerin und Fettsäure, welche mit dem Alkali (oder der alkalischen Erde) sich zum Salz vereinigt. Die fettsauren Salze der Alkalien heissen Seifen. In derselben Weise werden die Fette auch durch Bleioxyd zerlegt: die hierbei entstehenden Bleisalze der Fettsäuren werden wegen ihrer in der Wärme klebrigen Beschaffenheit als Bleipflaster benutzt.

Die Kaliumsalze der Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur weicher als die Natriumsalze. Die Schmierseifen sind stets Kaliseifen, die harten Seifen fast immer Natronseifen. Jedoch sind die Kaliumsalze der Stearinsäure (und Palmitinsäure) ebenfalls fest. Die Kali- und Natronseifen sind in reinem Wasser löslich und bilden eine stark schäumende Flüssigkeit. Durch Auflösen verschiedener Salze, wie Kochsalz, Natriumsulfat, Chlorkalium, in Seifenlösung werden die Seifen ausgeschieden. Darauf beruht das Aussalzen der Seifen. Auch in Alkohol sind die Alkaliseifen (zu einer nicht schäumenden Flüssigkeit) löslich. Alle anderen Salze der Fettsäuren sind in Wasser unlöslich. Setzt man daher eine Seifenlösung zu gewöhnlichem Wasser, welches stets Kalksalze (Calciumsulfat und Calciumbicarbonat) gelöst enthält, so entsteht ein flockiger Niederschlag von Kalkseife, und die Flüssigkeit erlangt erst die Fähigkeit, beim Umschütteln zu schäumen, wenn alle Kalksalze vollständig ausgefällt sind. Darauf beruht die Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers.

An der Luft erleiden die Fette meist eine Veränderung. Einige von ihnen werden allmählich, selbst wenn sie chemisch rein waren, zu einer durchsichtigen festen Masse, sie trocknen ein (trocknende Oele), indem sie aus der Luft Sauerstoff aufnehmen. Die trocknenden Oele enthalten ausser den gewöhnlichen

Glyceriden als Hauptbestandteil die Glycerinester ungesättigter Säuren (namentlich der Leinölsäure,  $C_{18}H_{32}O_2$ ).

Andere dagegen halten sich in chemisch reinem Zustande unverändert, da sie jedoch meist fremde Beimengungen, namentlich Eiweisskörper, Schleim etc. enthalten, so geraten sie nach einiger Zeit in eine Art Gärung, die fetten Säuren werden in Freiheit gesetzt und erteilen dem Fett ihren Geruch und Geschmack. Die Fette werden ranzig. Bei den trocknenden Oelen verhindern diese Beimengungen das Eintrocknen. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die Fette in der Kälte nicht angegriffen, dagegen werden die Eiweisskörper etc. dadurch schnell zerstört. Um daher die Fette von ihren Begleitern zu befreien, werden sie mit etwa 3–4 Proz. konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, die Schwefelsäure sinkt mit den verkohlten Eiweissstoffen zu Boden und kann entfernt werden. Man nennt dies das Raffinieren. Das Brennöl wird auf diese Weise raffiniert, weil seine Verunreinigungen sonst im Docht verkohlen und denselben verstopfen.

Unter den tierischen Fetten heben wir hervor: Menschenfett, Rindertalg, Hammeltalg und Schweinefett, welche aus Gemengen von Palmitin, Stearin und Olein bestehen, ferner Butter, welche neben diesen Glyceriden die Glycerinester der Buttersäure,  $C_4H_8O_2$ , Capronsäure,  $C_6H_{12}O_2$ , Caprylsäure,  $C_8H_{16}O_2$ , und Caprinsäure,  $C_{10}H_{20}O_2$ , enthält.

In den pflanzlichen Fetten scheint neben anderen flüssigen Fettsäureglyceriden das Olein vorzuwalten, sie sind daher meist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Wir heben hervor:

Olivensöl oder Baumöl, welches in den fleischigen Theilen der Oliven enthalten ist und durch Auspressen derselben gewonnen wird. Es wird einige Grade unter  $0^\circ$  fest.

Cocosnussöl, aus den Cocosnusskernen zu erhalten, schmilzt bei  $20^\circ$ ; Palmöl, aus *Cocos butyracea* gewonnen, schmilzt bei  $27^\circ$ .

Mandelöl erstarrt bei  $-27^\circ$ ; Baumwollsaamenöl, gelb, im Geschmack dem Olivensöl ähnlich.

Diese Oele trocknen nicht ein. Zu den trocknenden Oelen gehören: Crotonöl, aus den Samen von *Croton tiglium*. Ricinusöl, aus den Samen von *Ricinus communis*, dickes farbloses Oel, welches als Hauptbestandteil das Glycerid der Ricinölsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , enthält. Leinöl, aus den Leinsamen gewonnen, hellgelbes, eigentümlich riechendes und schmeckendes Oel, trocknet rasch aus und findet daher bei der Firnisbereitung Anwendung. Hanföl, aus den Hanfsamen wird ebenfalls zu Firnis verwendet. Mohnöl, aus den Mohnsamen, hellgelbes, dünnflüssiges Oel, hauptsächlich zu Speisen, doch auch zu Firnissen verwendet.

Da fast sämtliche Fette in mehr oder minder grosser Menge Glyceride der Oelsäure oder der mit dieser homologen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  enthalten, da ferner die trocknenden Oele Glyceride noch wasserstoffärmerer Säuren sind, alle ungesättigten Verbindungen aber in gesättigte leicht überführbar sind, so hat man auch die in einem Fett vorkommenden Mengen von Olein etc. benutzt, um die Reinheit des betreffenden Fetts festzustellen. Die

Oelsäure und die ihr homologen Säuren vermögen nämlich zwei Atome Jod aufzunehmen, um in Dijodstearinsäure überzugehen, die Leinölsäure vier Atome Jod, um in  $C_{18}H_{32}J_4O_2$  sich zu verwandeln. Man bestimmt deshalb bei einem Fett die Menge Jod, die dasselbe zu binden vermag (die Jodzahl).

Den Fetten nahe verwandt sind die **Wachsarten**. Auch diese sind Ester hochzusammengesetzter Fettsäuren, aber nicht mit Glycerin, sondern mit einwertigen Alkoholen, welche meist derselben Kohlenstoffreihe angehören wie die Säuren, mit denen sie verestert sind. So ist **Walrath**, *Cetaceum*,  $C_{32}H_{64}O_2$ , in den Schädelhöhlen der Wale, namentlich des *Physeter macrocephalus* vorkommend und bei  $49^{\circ}$  schmelzend, Palmitinsäure - Cetylester,  $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$ ; das **Bienenwachs**, ein Gemenge von Cerotinsäure,  $C_{26}H_{52}O_2$ , mit Palmitinsäure-Myricylester,  $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$ , das chinesische Wachs hauptsächlich Cerotinsäure-Cerylester,  $C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53}$ .

Den Fetten äusserlich sehr ähnlich ist das Cholesterin,  $C_{26}H_{44}O + H_2O$ . Es kommt in der Galle vor, ist der Hauptbestandteil der meisten Gallensteine, kommt ausserdem im Gehirn, im Eigelb, im Auge, im Wollfett vor und bildet bei  $145^{\circ}$  schmelzende Tafeln. Es ist ein Alkohol, welcher mit Säuren Ester bildet. Das Wollfett besteht zum grösseren Teil aus Estern des Cholesterins mit Fettsäuren. Neben dem Cholesterin kommt im Wollfett das Isocholesterin,  $C_{26}H_{44}O$ , vor, welches bei  $137^{\circ}$  schmelzende Flocken bildet. In vielen Pflanzensamen kommt das sog. Phytosterin,  $C_{26}H_{44}O + H_2O$  vor, welches dem Cholesterin sehr ähnlich ist und bei  $132^{\circ}$  schmilzt.

Aus dem Wollfett, in welchem neben Cholesterin- und Isocholesterinestern noch freie Fettsäuren etc. vorkommen, wird durch Beseitigung der letzteren ein Gemisch neutraler fettähnlicher Stoffe hergestellt, welches die charakteristische Eigenschaft besitzt, mit Wasser angerührt eine salbenähnliche Masse zu liefern und in dieser Form als Lanolin zu arzneilichen Zwecken verwendet wird.

**Glycerinsäure**, Dioxypropionsäure,  $C_3H_6O_4$  oder  $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CO_2H$ , durch Oxydation des Glycerins zu erhalten, ist ein Sirup, optisch inaktiv, aber, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, durch Gärenlassen ihres Ammoniumsalzes in aktive Glycerinsäure überführbar. Beim Erhitzen zersetzt sie sich.

Butylglycerin,  $C_4H_7(OH)_3$ , durch Oxydation des Crotonalkohols mit Kaliumpermanganat zu erhalten, ist ein Sirup.

Die davon sich ableitende Butylglycerinsäure oder Dioxybuttersäure,  $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt bei  $75^\circ$ . Ausserdem sind noch zwei isomere Dioxybuttersäuren,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (Oel), und  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{CO}_2\text{H}$  (Schmelzpunkt  $100^\circ$ ), bekannt.

Die höheren Glycerine und Dioxysäuren können übergangen werden.

Vierwertige Alkohole (und deren Oxydationsprodukte).

**Erythrit**,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , kommt in der Natur in freiem Zustande und als Erythrin (Orsellinsäure-Erythritester) in vielen Flechten und Algen vor, bildet grosse, wasserhelle, süss schmeckende, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei  $120^\circ$  schmelzen. Durch Salpetersäure wird er in den Salpetersäureester,  $\text{C}_4\text{H}_6(\text{ONO}_2)_4$ , Nitroerythrit, einen dem Nitroglycerin analogen, heftig explodierenden Körper, verwandelt.

Durch Jodwasserstoffsäure wird Erythrit in sekundäres Butyljodid übergeführt (wie Glycerin in Isopropyljodid).

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er zunächst Erythrose,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , ein Gemenge von Erythritaldehyd,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHO}$ , und Erythritketon,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{OH}$ , dann Erythritsäure oder Trioxybuttersäure  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5 = \text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{COOH}$  (zerfliessliche Krystallmasse).

Von einem bisher unbekanntem vierwertigen Alkohol leitet sich die Citronensäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\overset{\text{CO}_2\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , her.

**Citronensäure**, *Acidum citricum*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Sie kommt in den Citronen und anderen sauren Früchten vor und entsteht auch aus Zucker durch Gärung mittels besonderer Pilze. Sie wird entweder aus dem Citronensaft dargestellt oder durch Gärung aus Zucker, und krystallisiert in grossen wasserhellen Säulen mit  $1 \text{ H}_2\text{O}$ , schmilzt wasserhaltig bei  $100^\circ$ , wasserfrei bei  $153^\circ$ , löst sich leicht in Wasser und in Alkohol und ist an feuchter Luft zerfliesslich. In wässriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sie sich unter Schimmelbildung.

Sie kann aus dem symmetrischen Dichloraceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{Cl}$ , dargestellt werden, indem dieses durch Blausäure und Salzsäure in die Dichloracetonsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ ,

letztere mittels Cyankalium in die Dicyanacetonsäure,

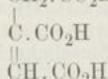
CN.CH<sub>2</sub>.C(OH).CH<sub>2</sub>.CN, übergeführt wird, welche bei der Zersetzung mit Salzsäure in Citronensäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CO}_2\text{H}}{\underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , übergeht.

Als dreibasische Säure bildet sie drei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der andern Metalle (namentlich die neutralen Salze) schwer löslich sind. Hervorzuheben sind: Calciumsalz,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ , ein weisses krystallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem ganz unlöslich, daher beim Kochen der kalt gesättigten Lösung sich ausscheidend; Magnesiumsalz,  $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ , in Wasser langsam, aber reichlich lösliche krystallinische Masse; Eisenoxydsalz,  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ , braunrote, in Wasser leicht lösliche Masse.

Beim Erhitzen über 150° zersetzt sich die Citronensäure unter Wasserabspaltung zu Aconitsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ , die weiter erhitzt unter Kohlensäureentwicklung in die beiden isomeren Säuren, Citraconsäure und Itaconsäure,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ , übergeht.

Wird Citronensäure vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so zerfällt sie in Kohlenoxyd, Wasser und Acetondicarbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ , welche unter Zersetzung bei 135° schmilzt und deren Aethylester,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ebenso wie Acetessigester als Ausgangsmaterial für die verschiedenartigsten Synthesen benutzt werden kann.

Aconitsäure,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  kommt in verschiedenen Pflanzen,



z. B. *Aconitum Napellus*, Zuckerrohr, Runkelrübe, vor, ist leicht in Wasser löslich und schmilzt bei 191°. Ihr Calciumsalz ist schwer löslich.

#### Fünfwertige Alkohole und deren Oxydationsprodukte.

Die fünfwertigen Alkohole, Pentite,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ , beanspruchen unser Interesse in höherem Masse, weil sie bereits in naher Beziehung zu der als Kohlenhydrate bezeichneten Körperklasse stehen, insofern ihre Aldehyde,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ , in der Natur vorkommende und den Kohlenhydraten zugezählte Verbindungen sind. Da die normalen fünfwertigen Alkohole,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen (das zweite und das vierte), so müssen vier verschiedene Isomere möglich sein, zwei optisch aktive und zwei inaktive. Die von diesen Alkoholen sich herleitenden Aldehyde (Pentosen genannt) enthalten drei asymmetrische Kohlenstoffatome und sind deshalb in acht isomeren Formen möglich. Die Alkohole können durch Reduktion ihrer Aldehyde,

der „Pentosen“, erhalten werden und gehen durch Oxydation wieder zunächst in die letzteren über, bei weiterer Oxydation liefern sie alsdann Tetraoxyvaleriansäuren,  $C_5H_{10}O_6 = CH_2OH.(CHOH)_3.COOH$ , schliesslich Trioxyglutarsäuren,  $C_5H_8O_7 = CO_2H.(CHOH)_3.CO_2H$ .

**Arabif**,  $C_5H_{12}O_5 = CH_2OH.(CHOH)_3.CH_2OH$ , durch Reduktion seines Aldehyds, der Arabinose, mittels Natriumamalgam dargestellt, ist eine leicht lösliche, bei  $102^{\circ}$  schmelzende Krystallmasse. Sein Aldehyd, die

**Arabinose** (Gummizucker),  $C_5H_{10}O_5$ , entsteht beim Kochen von Kirschgummi oder der linksdrehenden Sorten von *Gummi arabicum* mit verdünnten Säuren und bildet grosse, bei  $160^{\circ}$  schmelzende Prismen. Sie ist rechtsdrehend, reduziert alkalische Kupferoxydlösung und gleicht in allen ihren Eigenschaften den als „Zucker“ bezeichneten Verbindungen, kann aber nicht in Gärung versetzt werden. Bei vorsichtiger Oxydation geht sie in Arabonsäure,  $C_5H_{10}O_6$ , bezw. deren Lakton,  $C_5H_8O_5$ , über, welches beim Erhitzen mit Chinolin in Ribonsäure übergeführt werden kann. Durch weitere Oxydation wird die Arabinose in eine bei  $127^{\circ}$  schmelzende linksdrehende Trioxyglutarsäure,  $C_5H_8O_7$ , verwandelt.

**Xylit**,  $C_5H_{12}O_5$ , ist durch Reduktion der Xylose als Sirup erhalten worden. Der Aldehyd desselben, die

**Xylose**,  $C_5H_{10}O_5 = CH_2OH.(CHOH)_3.CHO$ , wird durch Kochen des sog. Holzgummis (eine durch Ausziehen von Holz mit verdünnter Natronlauge zu gewinnende Substanz) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und bildet bei  $144^{\circ}$  schmelzende rechtsdrehende Nadeln. Mit Blausäure vereinigt sie sich zu einem Cyanhydrin, aus welchem die l. Gulonsäure erhalten wird. Durch Oxydation wird sie in eine bei  $145^{\circ}$  schmelzende Trioxyglutarsäure,  $C_5H_8O_7$ , übergeführt.

**Adonit**,  $C_5H_{12}O_5$ , kommt in der Natur (in *Adonis vernalis*) vor und bildet bei  $102^{\circ}$  schmelzende Krystalle. Sein Aldehyd, die

**Ribose**,  $C_5H_{10}O_5$ , entsteht auch durch Reduktion aus dem Ribonsäurelacton und ist bisher nur als Sirup erhalten worden. Bei vorsichtiger Oxydation geht sie in Ribonsäure,  $C_5H_{10}O_6$ , bezw. deren Lakton,  $C_5H_8O_5$ , bei weiterer Oxydation in eine bei  $152^{\circ}$  schmelzende Trioxyglutarsäure,  $C_5H_8O_7$ , über, deren Lakton  $C_5H_6O_6$ , bei  $170^{\circ}$  schmilzt.

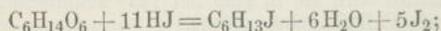
**Rhamnif**,  $C_6H_{14}O_5$  (Schmelzpunkt  $121^{\circ}$ ), entsteht durch Reduktion der

**Rhamnose**,  $C_6H_{12}O_5$ , Isodulcit, welche in verschiedenen Glycosiden (Quercitrin, Hesperidin) vorkommt und bei  $93^{\circ}$  schmilzt.

## Sechswertige Alkohole (und deren Oxydationsprodukte).

Die sechswertigen Alkohole gehören zu den wichtigsten organischen Verbindungen, weil sie nicht nur selbst vielfach in der Natur vorkommen, sondern auch, weil sie in nächster Beziehung zu den Zuckern und Kohlenhydraten im engeren Sinne gehören. Da die vom normalen Kohlenwasserstoff  $C_6H_{14}$  sich ableitenden sechswertigen Alkohole  $CH_2OH$ .  $(CHOH)_4 \cdot CH_2OH$  vier asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, so sind, abgesehen von den racemischen Verbindungen, zehn Isomere möglich, weil infolge der Gleichheit des ersten mit dem sechsten Gliede  $(CH_2OH)$  von den 16 sonst denkbaren Isomeren sechs untereinander identisch sind. Dagegen sind die von diesen zehn isomeren Alkoholen sich ableitenden Aldehyde z. B. in allen 16 Formen möglich. In der Natur kommen drei von den zehn Isomeren vor: Mannit, Sorbit, Dulcitol, künstlich dargestellt sind Links-Mannit, Inaktiver (racemischer) Mannit und Links-Sorbit.

**Mannit**,  $C_6H_{14}O_6$ , findet sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet, besonders in der Manna (dem eingetrockneten Saft der Mannaesche), bildet sich bei der schleimigen Gärung des Rohrzuckers und bei der Reduktion des Fruchtzuckers, krystallisiert in Prismen oder Nadeln, die bei  $166^0$  schmelzen, verliert beim Erhitzen auf  $200^0$  ein Mol. Wasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig. In Berührung mit Käse und Kreide zerfällt er bei  $40^0$  in Alkohol, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff. Mit Jodwasserstoffsäure digeriert, liefert er ein sekundäres Hexyljodid:



mit Salpetersäure liefert er einen Salpetersäure-Ester, Nitromannit,  $C_6H_8(ONO_2)_6$ , welcher in Nadeln krystallisiert, bei  $108^0$  schmilzt und bei  $120^0$  explodiert. Durch Oxydation geht er zunächst in Mannose,  $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO$ , dann in Mannitssäure,  $C_6H_{12}O_7 = CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CO_2H$ , und in Zuckersäure,  $C_6H_{10}O_8 = CO_2H \cdot (CHOH)_4 \cdot CO_2H$ , über.

Der Mannit ist rechtsdrehend. Ausser diesem Mannit hat man durch Reduktion der aus Arabinose durch Vereinigung mit Blausäure und Zersetzung des Cyanhydrins erhaltenen Arabinosecarbonsäure,  $C_6H_{12}O_7 (C_5H_{10}O_5 + HCN + 2H_2O = C_6H_{12}O_7 + NH_3)$ , einen linksdrehenden Mannit (Schmelzpunkt  $164^0$ ) und ferner aus Acrose (s. später) einen inaktiven Mannit (Schmelzpunkt  $168^0$ ) dargestellt. Man unterscheidet deshalb die drei Isomeren als d. Mannit (*dextro*-), l. Mannit (*laevo*-), i. Mannit (*inaktiv*-).

**Sorbit**,  $C_6H_{14}O_6 + H_2O$ , kommt in den Vogelbeeren vor, entsteht bei der Reduktion des Traubenzuckers und neben Mannit bei der Reduktion des Fruchtzuckers. Er schmilzt bei  $110^{\circ}$ .

**Dulcit**, Melampyrit,  $C_6H_{14}O_6$ , in der Dulcitmanna vorkommend, entsteht bei der Reduktion des Milchzuckers und bildet schwer lösliche, bei  $188^{\circ}$  schmelzende Prismen. Bei der Oxydation geht er in Schleimsäure,  $C_6H_{10}O_8$ , dann in Traubensäure über.

Die von den sechswertigen Alkoholen sich herleitenden Aldehyde und Ketone sind die **Zucker** oder **Saccharide**. Sie bilden mit ihren Kondensationsprodukten zusammen die **Kohlenhydrate**.

### Kohlenhydrate.

*CHOH.CO* *ergibt sich bei der Oxydation in jedem Zucker findet*

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Klasse von in der Natur vorkommenden hauptsächlich der Hexanreihe, in einigen Gliedern auch der Pentanreihe angehörenden Stoffen, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis enthalten, wie diese Elemente Wasser bilden. Sie sind im Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet und machen den wichtigsten Bestandteil des Pflanzenleibes aus. Sie bilden eine Gruppe nahe verwandter Körper, sind entweder gärungsfähig oder können meist leicht in gärungsfähige Stoffe übergeführt werden.

Die Gruppe der der Hexanreihe angehörenden Kohlenhydrate zerfällt in vier Unterabteilungen: die erste, **Mono-saccharide**, hat die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$ , die zweite, **Disaccharide**, kann als Anhydride der ersten betrachtet werden und hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ( $2C_6H_{12}O_6 - H_2O$ ), die dritte, **Trisaccharide**, besitzt die Zusammensetzung  $C_{18}H_{32}O_{16}$  (also  $3C_6H_{12}O_6 - 2H_2O$ ), die vierte endlich, **Polysaccharide**, die Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$  besitzen: Traubenzucker (Glucose), Fruchtzucker, (Fructose), Galactose, Mannose, Gulose;

die Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_{11}$  besitzen: Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Trehalose;

die Zusammensetzung  $C_{18}H_{32}O_{16}$ : Raffinose, Melezitose;

die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$ : Dextrin, [Glycogen, Stärkemehl, Cellulose, [Inulin, Tunicin]] Pflanzenschleim und viele Gummiarten.

Die Kohlenhydrate der drei letzteren Klassen, also der Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $C_{18}H_{32}O_{16}$  und  $C_6H_{10}O_5$  können durch verdünnte Säuren oder durch verdünnte Alkalien oder auch durch manche Fermente in Verbindungen der Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$  übergeführt werden. Da dieser Uebergang stets unter Aufnahme der Elemente des Wassers erfolgt, hat man ihn als Hydrolyse bezeichnet.

Zu den Kohlenhydraten in naher Beziehung steht eine grosse Klasse von Körpern, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet und ätherartige Verbindungen irgend eines Zuckers, gewöhnlich des Traubenzuckers, mit irgend einem oder mehreren anderen Stoffen sind. Sie heissen **Glycoside** und können sowohl durch Fermente, als auch durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren zersetzt werden in Zucker und in den anderen Bestandteil.

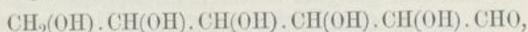
Der mit dem Zucker verbundene Stoff gehört fast immer einer Reihe von Körpern an, die wir bis jetzt der Betrachtung noch nicht unterzogen haben, weil sie durch die eigentümliche gegenseitige Verkettung der Kohlenstoffatome eine in sich abgeschlossene grosse Gruppe bilden. Wir wollen daher die Besprechung der Glycoside derjenigen der sog. aromatischen Verbindungen folgen lassen.

Den Monosacchariden ähnlich verhalten sich die Aldehyde und Ketone aller mehrwertigen Alkohole, sodass man dieselben unter den Namen Aldosen (Aldehyde) und Ketosen (Ketone) zusammengefasst und nach dem Sauerstoffgehalte bezeichnet hat als:

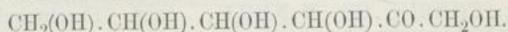
- Monosaccharide*
- Biose:  $CH_2OH.CHO$ , Glycolaldehyd (S. 124);  
 Triosen:  $CH_2OH.CHOH.CHO$ , Glycerinaldehyd (S. 158),  
 $CH_2OH.CO.CH_2OH$ , Dioxyaceton;  
 Tetrosen, Erythrose:  $\begin{cases} CH_2OH.(CHOH)_2.CHO & \text{(S. 163)} \\ CH_2OH.CHOH.CO.CH_2OH; \end{cases}$   
 Pentosen:  $CH_2OH.(CHOH)_3.CHO$ : Arabinose, Xylose, Ribose;  
 Hexosen: 1)  $CH_2OH.(CHOH)_4.CHO$ , Glucose, Gulose, Mannose, Galaktose, Talose; 2)  $CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$ , Fructose, Sorbose;  
 Heptosen:  $CH_2OH.(CHOH)_5.CHO$ : Mannoheptose, Glucoheptose, Galaheptose;  
 Octosen:  $C_8H_{16}O_8$ ; Nonosen,  $C_9H_{18}O_9$  etc.

Monosaccharide. *Mannose.*

Die Monosaccharide,  $C_6H_{12}O_6$ , sind sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche, süß schmeckende Verbindungen, welche als Alkohole leicht mit Säuren zu Estern sich vereinigen (z. B. mit dem Essigsäurerest zu Acetylverbindungen, mit Salpetersäure zu sog. Nitroverbindungen), aber auch mit Basen zu sog. Saccharaten (Kalksaccharat etc.); als Aldehyde bzw. Ketone besitzen sie die charakteristische Eigenschaft, alkalische Kupferoxydlösung und ammoniakalische Silbersalzlösung zu reduzieren, andererseits aber durch Reduktion in die Alkohole  $C_6H_{14}O_6$  übergeführt zu werden. (Traubenzucker und Gulose werden zu Sorbit, Fruchtzucker und Mannose zu Mannit, Galactose zu Duleit reduziert.) Durch Oxydation werden Traubenzucker, Mannose, Gulose und Galactose zunächst in einbasische Säuren der Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_7$ , d. h. Pentoxycapronsäuren, bei weiterer Oxydation in zweibasische Säuren der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_8$ , d. h. Tetroxyadipinsäuren (Zuckersäure, Schleimsäure) übergeführt, während Fruchtzucker bei der Oxydation keine Säure mit sechs Kohlenstoffatomen liefert, sondern in Traubensäure und Oxalsäure zerfällt. Deshalb sind Traubenzucker, ~~Gulose~~ und Galactose als Aldehyde, Fruchtzucker als Keton zu betrachten, und zwar besitzen die drei ersten Verbindungen die gleiche Konstitution



der Fruchtzucker die Konstitution



Da bei den Verbindungen, welche eine Aldehydgruppe enthalten, vier asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, so können, wie oben erwähnt, der Theorie nach 16 Isomere existieren, von denen je zwei gleiche chemische Eigenschaften und gleiches, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen. Thatsächlich kennt man einen rechts- und einen linksdrehenden Traubenzucker, rechts- und linksdrehende Mannose, Gulose.

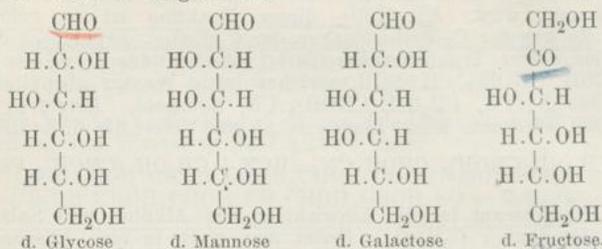
Verbindungen von der Konstitution des Fruchtzuckers, dessen Molekül drei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, sind acht möglich, von denen nur wenige bekannt sind. Die meisten dieser Verbindungen sind künstlich dargestellt worden. In der Natur kommen vor: rechtsdrehender Traubenzucker, rechtsdrehende Galactose und linksdrehender Fruchtzucker.

Als Aldehyde und Ketone besitzen die Zuckerarten die Fähigkeit Blausäure zu addieren und so die Nitrile der Säuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe zu bilden. Diese Nitrile





Die sterische Konstitution der wichtigsten Hexosen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



Die entsprechenden l. Hexosen haben die Gruppen H.C.OH in der Ordnung HO.C.H und umgekehrt, sonst vollkommen gleiche Anordnung der Atome.

Alle in der Natur vorkommenden Kohlenhydrate besitzen, wenn sie in Lösung sich befinden, die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen.

**Traubenzucker, Glucose, Krümelzucker, Dextrose,** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, ist stets neben Fruchtzucker in den Trauben, Feigen, Kirschen und vielen anderen süßen Früchten, ferner im Honig enthalten. In geringer Menge kommt er in verschiedenen tierischen Flüssigkeiten, namentlich im Harn der Diabetiker vor und entsteht neben Fruchtzucker bei Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker, ferner aus den meisten Kohlenhydraten, wie Stärkemehl, Cellulose, auch aus vielen Glycosiden durch die Einwirkung von Speichel, Pankreassaft, Darmsaft, Diastase (siehe später) etc.

Man erhält den Traubenzucker anfangs als dicken Sirup, allmählich aber krystallisiert er aus seiner konzentrierten Lösung in blumenkohlartigen Massen heraus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten, bei 86° schmelzen und bei 110° wasserfrei werden; aus absolutem Alkohol, ebenso aus Wasser bei ca. 35° krystallisiert er wasserfrei in harten, bei 146° schmelzenden Krusten, dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts und zwar in frisch bereiteter Lösung etwa doppelt so stark als nach längerem Stehen oder nach kurzem Kochen seiner Lösung.

Auf 170° erhitzt, spaltet er Wasser ab und verwandelt sich in Glycosan, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, bei stärkerem Erhitzen verliert er noch mehr Wasser und geht in Caramel über, ein braun gefärbtes Gemenge verschiedener Verbindungen, die sämtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis, wie diese Elemente Wasser erzeugen,

enthalten. Bei noch stärkerem Erhitzen liefert er Grubengas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure, Aldehyd, Aceton etc., während eine grossblasige, glänzende Kohle zurückbleibt.

Der Traubenzucker vereinigt sich mit Basen, wird aber sehr leicht dadurch tiefgreifend zersetzt, ferner mit Kochsalz, giebt mit vielen organischen Stoffen, namentlich Säuren, Verbindungen (Glycoside), welche sich den Glyceriden ähnlich verhalten. Bei Gegenwart von Basen oxydiert sich der Traubenzucker leicht. So verwandelt er Kupferoxyd in alkalischer Lösung schon in der Kälte in Kupferoxydul. Diese Eigenschaft wird zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers in manchen Lösungen (z. B. im Harn) benutzt.

Durch Bromwasser wird der Traubenzucker zu Gluconsäure, durch Salpetersäure zu Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure oxydiert, durch Natriumamalgam zu Sorbit reduziert.

l. Glucose ist durch Reduktion des Laktons der l. Gluconsäure, (d+1)-Glucose durch Reduktion des Laktons der i. Gluconsäure erhalten worden. l. Glucose bildet bei 141° schmelzende Krystalle, i. Glucose ist ein Sirup.

Traubenzucker, Fruchtzucker und manche andere Kohlenhydrate können leicht in Gärung versetzt werden, d. h. durch mikroskopische Organismen eine tiefgreifende Zersetzung erleiden. Je nach der Natur der Organismen sind diese Zersetzungsprodukte verschieden. Die Kohlenhydrate müssen gelöst sein, und neben den Kohlenhydraten müssen diese Lösungen die wichtigsten zur Ernährung der Mikroorganismen dienenden Stoffe, wenn auch nur in geringer Menge, enthalten, wie Stickstoffverbindungen, Kalium-, Calcium- und phosphorsaure Salze. Die Gärung kann dadurch erfolgen, dass die Keime der Mikroorganismen in die ihnen günstige Nährlösung aus der Luft hineinfallen und sich allmählich entwickeln, oder dass die betreffenden Gärungserreger der Flüssigkeit zugesetzt werden.

Die wichtigste Gärung ist die alkoholische Gärung, welche durch den Hefepilz (*Saccharomyces cerevisiae* und *S. vini*) hervorgerufen wird. Dieser Pilz bildet kleine, durch Knospung sich vermehrende und kettenförmig sich aneinander reihende runde oder ovale Zellen, die am besten bei 20 bis 30° gedeihen. Zu ihrer ersten Entwicklung bedarf die Hefe des Sauerstoffs, kann aber nachher auch bei völligem Luftabschluss weiterleben; mit ihrem Absterben hört die Gärung auf. Durch ein in den Hefezellen enthaltenes Ferment wird der Zucker in Aethylalkohol und Kohlensäure zersetzt:  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5O + 2CO_2$ , ausserdem entstehen in geringerer Menge Glycerin und Bernsteinsäure. Die bei der alkoholischen Gärung in geringer, aber stark wechselnder Menge auftretenden Alkohole höherer Reihen: Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, die „Fuselöle“, verdanken ihre Entstehung sehr wahrscheinlich anderen, neben den eigentlichen Hefezellen sich entwickelnden kleinen Lebewesen, entweder den Hefezellen sehr ähnlichen Sprosspilzen oder Spaltpilzen. Nur der rechtsdrehende Traubenzucker und der linksdrehende Fruchtzucker

können leicht in Gärung versetzt werden, nicht die beiden entgegengesetzt drehenden. Bringt man daher Hefe in eine Lösung von inaktivem Traubenzucker oder Fruchtzucker, so vergärt nur die Hälfte, und es bleibt linksdrehender Traubenzucker bezw. rechtsdrehender Fruchtzucker zurück.

Die Milchsäuregärung, bei welcher die Zucker in Milchsäure zerfallen:  $C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$ , wird durch einen stäbchenförmigen Pilz (Milchsäurebakterien) bewirkt, welcher durch Säuren leicht getötet werden kann. In sauren Flüssigkeiten kann deshalb keine Milchsäuregärung eintreten.

Die Buttersäuregärung wird durch andere Bakterienarten bewirkt, welche weit weniger empfindlich als die Milchsäurebakterien sind und auch andere Stoffe als Kohlenhydrate, wie z. B. die Milchsäure selbst in Gärung versetzen können. Bei der Buttersäuregärung entstehen neben Buttersäure Kohlensäure und Wasserstoff:  $C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H$ , ferner Essigsäure, Capronsäure etc.

Die schleimige Gärung wird durch kettenförmig aneinander gereihete Bakterien hervorgerufen. Durch sie wird der Traubenzucker in eine schleimige, gummiähnliche Masse, ferner in Kohlensäure, Mannit und Milchsäure zersetzt.

Von diesen Gärungserregern, welche unter dem Mikroskop wahrnehmbare Lebewesen sind, unterscheiden sich die ungeformten Fermente, das sind in Wasser lösliche, eiweissähnliche Stoffe, welche unter Anlagerung von Wasser (Hydrolyse) die Kohlenhydrate  $C_6H_{10}O_5$  in Zucker  $C_6H_{12}O_6$  verwandeln und die Glycoside in ihre Bestandteile zerlegen. Bemerkenswert ist, dass die Wirksamkeit der Fermente durch Kochen ihrer Lösung vernichtet wird. Ungeformte Fermente sind: Diastase, im gekeimten Getreide (Malz) vorkommend, welche Stärke in Zucker verwandelt und bei 65–70° am wirksamsten ist; Emulsin oder Synaptase, in den Mandeln enthalten; Sinapin, im schwarzen Senf enthalten; Ptyalin, im Speichel enthalten; das lösliche Ferment der Hefe, der Bauchspeicheldrüse und die in der Hefezelle enthaltene Zymase, welche die alkoholische Gärung des Zuckers bewirkt.

**Fruchtzucker**,  $C_6H_{12}O_6$ , Schleimzucker, **Fructose**, Lävulose, durch seine sehr geringe Krystallisationsfähigkeit und, soweit er in der Natur vorkommt, durch sein Vermögen, die Polarisationssebene nach links zu drehen, vom Traubenzucker verschieden. Er findet sich neben Traubenzucker im Honig und in den süßen Früchten und entsteht neben diesem aus dem Rohrzucker. In reinem Zustande wird er durch Erhitzen von Inulin mit Wasser und einer Spur Salzsäure erhalten. Er schmilzt bei 95°, ist in allen Verhältnissen in Wasser, leicht in Alkohol löslich und verhält sich Alkalien und alkalischer Kupferoxydlösung gegenüber, ebenso beim

Erhitzen, wie Traubenzucker. Auch er kann sehr leicht in Gärung versetzt werden und liefert dieselben Produkte wie Traubenzucker. Bei der Reduktion geht er in Mannit über. Da er das Keton des d. Mannits ist, wird er trotz seines Linksdrehungsvermögens als d. Fructose bezeichnet.

l. Fructose, welche rechtsdrehend ist, ist durch Veräurenlassen der (inaktiven) i. Fructose, wobei nur die d. Fructose zersetzt wird, erhalten worden.

(d+1)-Fructose ist die oben (S. 171) erwähnte  $\alpha$ -Acrose, welche bei der Reduktion i. Mannit liefert.

Beim Kochen von Glucose oder von Fructose (oder von Rohrzucker) mit Kalk entsteht das Calciumsalz einer Saccharinsäure genannten Säure,  $C_6H_{12}O_6$ , welche in freiem Zustande nicht existiert, sondern sofort in ihr Lakton, das Saccharin,  $C_6H_{10}O_5$ , zerfällt. Dasselbe bildet bei  $160^\circ$  schmelzende, bitter schmeckende Krystalle und ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich.

Kocht man Fructose oder diejenigen Kohlenhydrate, welche in Fructose übergeführt werden können, wie Rohrzucker, Inulin etc., mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so entsteht neben Ameisensäure Lävulinsäure,  $\beta$ -Acetylpropionsäure,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 134):  $C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$ .

Mannose,  $C_6H_{12}O_6$ , entsteht durch Oxydation des Mannits und durch Kochen des in der Steinnuss vorkommenden Kohlenhydrats, Seminin, mit verdünnter Schwefelsäure. Sie hat dieselbe Konstitution wie der Traubenzucker, dreht schwach nach rechts und kann zur Mannonsäure,  $C_6H_{12}O_7$ , oxydiert werden. Sie wird als d. Mannose bezeichnet. Die ihr entsprechende l. Mannose, welche linksdrehend ist, ist durch Reduktion aus Arabinosecarbonsäure erhalten worden. Beide vereinigen sich zur inaktiven Mannose, welche mit der  $\alpha$ -Acrose identisch ist.

Galactose, Lactose,  $C_6H_{12}O_6$ , entsteht beim Kochen des Milchzuckers und mancher Sorten von Gummi arabicum mit verdünnter Schwefelsäure, krystallisiert in rhombischen bei  $166^\circ$  schmelzenden Prismen, ist rechtsdrehend, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und verhält sich in ihren Reaktionen wie Traubenzucker, nur dass sie durch Hefe schwierig in Gärung versetzt werden kann. Durch Natriumamalgam wird sie zu Dulcit reduziert, durch Salpetersäure zu Schleimsäure oxydiert. l. Galactose (Schmelzpunkt  $162^\circ$ ), i. Galactose (Schmelzpunkt  $140^\circ$ ).

Sorbinose, Sorbin,  $C_6H_{12}O_6$ , aus dem Vogelbeersaft erhalten, krystallisiert in farblosen Rhombenocäedern, schmeckt süß wie Rohrzucker, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, reduziert alkalische Kupferlösung, dreht die Polarisationssebene nach links und wird durch Hefe nicht in Gärung versetzt.

Die durch Oxydation der aldehydischen Monosaccharide entstehenden einbasischen Säuren  $C_6H_{12}O_7$  sind meist sirupförmig und gehen in freiem Zustande leicht in ihre krystallisierenden Laktone über. Das Laktone der aus Traubenzucker darstellbaren Gluconsäure,  $C_6H_{10}O_6$ , schmilzt bei  $130-135^\circ$ , das Laktone der aus Galactose sich bildenden Galactonsäure,  $C_6H_{10}O_6$ , schmilzt bei  $90-92^\circ$ .

Wichtiger sind die bei der Oxydation derselben Monosaccharide entstehenden zweibasischen Säuren, die Tetroxyadipinsäuren,  $C_6H_{10}O_8$ . Auch diese können durch Abspaltung von Wasser in ihre Laktone übergeführt werden, welche durch Reduktion in die Monocarbonsäuren,  $C_6H_{12}O_7$ , verwandelt werden können. Der Theorie nach sind zehn Isomere und vier racemische Formen möglich. Man unterscheidet

**Mannozuckersäure**,  $CO_2H.(CHOH)_4.CO_2H$ , durch Oxydation von Mannit und Mannose darstellbar.

**Zuckersäure**,  $CO_2H.(CHOH)_4.CO_2H$ , durch Oxydation von Rohrzucker, Traubenzucker und vieler Kohlenhydrate entstehend, ist eine gummiähnliche, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, die bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und Rechtsweinsäure übergeht. Beim Eindampfen ihrer Lösung geht sie in ihr Laktone,  $C_6H_8O_7$ , über, welches durch Reduktion mittels Natriumamalgam in die Glucuronsäure,  $CO_2H.(CHOH)_4.CHO$ , übergeführt werden kann. Letztere Säure findet sich nach Fütterung von Tieren mit Kampher oder mit Chloral in eigentümlicher Verbindung (als Kampher-glucuronsäure,  $C_{10}H_{15}O.C_6H_9O_7$ , oder als Urochloralsäure,  $C_8H_{11}Cl_3O_7$ ) im Harn der Tiere, ist ein Sirup und geht leicht in das Laktone,  $C_6H_8O_6$ , über. Bei weiterer Reduktion geht das Zuckersäurelaktone in die Gulonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ , über.

**Schleimsäure**,  $C_6H_{10}O_8$ , entsteht bei der Oxydation von Dulcit, Milchzucker, Galactose und vieler Gummiarten, ist ein in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlösliches Krystallpulver, welches bei  $210^\circ$  unter Zersetzung schmilzt und bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und Traubensäure übergeht. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure spaltet sie  $3H_2O$  ab und geht

in Furandicarbonsäure,  $C_6H_4O_5 = \begin{array}{l} CH=C \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown O \end{array} \\ | \\ CH=C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown CO_2H \end{array} \end{array}$ , über, beim

Erhitzen für sich liefert sie unter gleichzeitiger Abspaltung von

Kohlensäure Brenzschleimsäure,  $C_5H_4O_3 = \begin{array}{l} CH=C \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown O \end{array} \\ | \\ CH=CH \end{array}$ .

#### Disaccharide.

**Rohrzucker**, *Saccharum*,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Der Rohrzucker findet sich im Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrüben, des Zuckerahorns, Mais, Sorghos und vieler anderer Pflanzen. Er wird aus dem Saft des Zuckerrohrs oder der Runkelrübe

gewonnen, indem man den Saft mit Kalkmilch klärt, rasch eindampft und die konzentrierte Lösung krystallisieren lässt.

Er krystallisiert in wasserhellen schiefen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Beim Erhitzen auf  $160^{\circ}$  schmilzt er und erstarrt beim Erkalten glasartig (Gerstenzucker). Wird er längere Zeit auf  $170^{\circ}$  erhitzt, so spaltet er sich in Traubenzucker und Fructosan:  $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ , auf  $200^{\circ}$  erhitzt, verwandelt er sich in Caramel. Noch stärker erhitzt, zersetzt er sich vollständig und liefert unter Verkohlungen dieselben Produkte wie Traubenzucker.

Mit Alkalien und alkalischen Erden vereinigt er sich zu „Saccharaten“. Durch verdünnte Säuren wird er schnell in ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker, welches **Invertzucker** heisst, zerlegt:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ .

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird er vollständig zersetzt, verkohlt. Alkalische Kupferoxydlösung reduziert er erst nach längerem Kochen. Salpetersäure oxydiert ihn in gelinder Wärme zu Zuckersäure, beim Kochen zu Oxalsäure. Er ist nicht direkt gärfähig, sondern erst nach seiner Umwandlung in Invertzucker.

**Milchzucker**, *Saccharum lactis*,  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , ist bis jetzt fast nur in der Milch der Säugetiere aufgefunden worden. Die von Casein und Fett befreite Milch wird bis zum Sirup eingedampft, worauf der Milchzucker beim Erkalten der Flüssigkeit in Krusten auskrystallisiert.

Er bildet harte rhombische Krystalle, hat einen schwach süßlichen Geschmack, ist in 7 Teilen Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, wird bei  $140^{\circ}$  wasserfrei, schmilzt unter Zersetzung bei  $205^{\circ}$  und dreht die Polarisationssebene nach rechts. Verdünnte Säuren verwandeln ihn beim Kochen in Galactose und Traubenzucker; Salpetersäure oxydiert ihn in gelinder Wärme, nachdem sie ihn invertiert hat, zu Schleimsäure und Zuckersäure,  $C_6H_{10}O_5$ , beim Kochen zu Oxalsäure,  $C_2H_2O_4$ . Er reduziert alkalische Kupferlösung erst in der Hitze. In der Milch erleidet er allmählich die Milchsäuregärung, kann aber auch durch das Kumis- und Kefirferment Alkoholgärung erleiden. So erzeugen die Kalmücken und Baschkiren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk (Kumis).

**Maltose**,  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , entsteht neben Dextrin bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl, wird durch Hefe in alkoholische Gärung versetzt, ist stark rechtsdrehend, reduziert alkalische Kupferlösung und wird durch Säuren in Traubenzucker übergeführt.

**Trehalose** oder **Mycose**,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ , kommt in der Trehala genannten Manna (dem Produkt aus einem in Syrien lebenden Insekten) und im Mutterkorn vor, ist leicht löslich in Wasser, dreht die Polarisationssebene nach rechts, wird von Alkalien nicht verändert, reduziert nicht alkalische Kupferlösung und wird durch verdünnte Säuren in gärungsfähigen Zucker übergeführt.

Die Disaccharide  $C_{12}H_{22}O_{11}$  sind, wie erwähnt, ätherartige Verbindungen von je 2 Mol. der Monosaccharide  $C_6H_{12}O_6$ , in welche sie sehr leicht wieder zerfallen. Es ist zu beachten, dass der eine Bestandteil stets Traubenzucker ist, der zweite Bestandteil kann gleichfalls Traubenzucker sein (bei Maltose), oder Fruchtzucker (bei Rohrzucker), oder Galactose (bei Milchzucker).

#### Trisaccharide.

**Raffinose**, **Melitose**,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ , kommt in geringer Menge in den Zuckerrüben vor, ist im Baumwollsamensamen enthalten und bildet den Hauptbestandteil der australischen Manna. Sie krystallisiert in feinen Nadeln, wird bei  $120^\circ$  wasserfrei, reduziert nicht alkalische Kupferlösung, dreht die Polarisationssebene stärker nach rechts als Rohrzucker und zerfällt durch verdünnte Säuren in Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose. Durch Hefe wird sie allmählich in alkoholische Gärung versetzt.

**Melezitose**,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ , in den Trieben des Lärchenbaums enthalten, bildet rhombische Prismen, schmilzt wasserfrei bei  $147^\circ$ , ist rechtsdrehend, reduziert nicht alkalische Kupferlösung und wird durch Säuren in 3 Mol. Glucose zerlegt.

#### Polysaccharide.

**Stärkemehl** oder **Amylum**,  $C_6H_{10}O_5$ . Das Stärkemehl kommt sehr verbreitet im Pflanzenreich vor, vorzüglich in den Samen der Leguminosen, in den Kastanien, Eicheln, im Getreide und in den Kartoffeln. Es besteht aus unter dem Mikroskope sichtbaren Körnern von verschiedener Grösse und Gestalt, welche im Innern einen Kern haben, um den die ganze Masse in konzentrischen Schichten herumgelagert ist.

Das Stärkemehl ist ein feines Pulver, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in kaltem Wasser. An feuchter Luft zieht es Wasser bis zu 56 Proz. an. In heissem Wasser (bei  $72^\circ$ ) quellen die Stärkekörner auf, lösen sich zum Teil und bilden einen Kleister, der die Polarisationssebene nach

rechts dreht. Der lösliche Teil heisst Granulose, der unlösliche Stärkecellulose. Verdünnte Säuren verwandeln das Stärkemehl zunächst in eine gummiartige, lösliche Substanz, Dextrin, dann in Traubenzucker. Die Umwandlung in Dextrin erleidet das Stärkemehl auch durch Erhitzen auf 160°. Die in der gekeimten Gerste vorkommende Diastase verwandelt das in Wasser verteilte Stärkemehl bei etwas erhöhter Temperatur in Dextrin, Maltose und Isomaltose.

Konzentrierte Salpetersäure löst Stärkemehl auf und verwandelt es in einen Salpetersäureester, welcher Xyloïdin heisst und durch Wasser gefällt wird. Mit Jod bei Gegenwart einer geringen Menge von Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure vereinigt sich das Stärkemehl zu einer beim Erhitzen sich zersetzenden charakteristischen blauen Verbindung, der Jodstärke, welche gestattet, die geringsten Spuren von Stärkemehl nachzuweisen.

Die wichtigsten Stärkemehlsorten, die im Handel unterschieden werden, sind: Weizenstärke (*Amylum tritici*), Kartoffelstärke (*Amylum solani*), Reisstärke, Maisstärke und Arrow-root (*Amylum marantae*).

**Inulin**,  $C_6H_{10}O_5$ , findet sich in den Wurzeln vieler Pflanzen, vorzüglich in *Inula Helenium*, und in den Knollen der Georginen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, ohne einen Kleister zu bilden, dreht die Polarisationssebene nach links und wird durch Jod nicht blau gefärbt. Es geht durch verdünnte Säuren in Fruchtzucker über.

**Lichenin**,  $C_6H_{10}O_5$ , kommt im isländischen Moos vor, bildet eine durchsichtige, spröde Masse, die in heissem Wasser löslich ist, durch Jod blau gefärbt und durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt wird.

**Paramylum**,  $C_6H_{10}O_5$ , kommt in Infusorien vor, ist unlöslich in Wasser und quillt in heissem Wasser, ohne damit einen Kleister zu bilden, auf. Es kann in Zucker übergeführt werden.

**Glycogen**,  $C_6H_{10}O_5$ , findet sich in der Leber während und kurz nach der Verdauung, verwandelt sich jedoch nach dem Tode des Tieres durch in der Leber enthaltene Fermente schnell in Traubenzucker. Es ist ein weisses, in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit sich lösendes Pulver, welches durch verdünnte Säuren und Fermente leicht in Traubenzucker übergeht. Durch Jod wird es weinrot gefärbt.

**Dextrin**,  $C_6H_{10}O_5$ , entsteht aus Stärkemehl durch Einwirkung von Diastase oder von verdünnten Säuren oder durch

Erhitzen auf  $160^{\circ}$  und ist eine in Wasser lösliche gummi-ähnliche, die Polarisationssebene sehr stark nach rechts drehende Masse. Es ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen, reduziert nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Jod nicht blau gefärbt und durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Diastase in Traubenzucker übergeführt.

Man unterscheidet: 1) Amylodextrin, das erste Umwandlungsprodukt des Stärkemehls, ein weisses, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliches, amorphes Pulver, welches der Hauptbestandteil der sog. löslichen Stärke ist und mit Jod noch eine tiefblaue Verbindung liefert; 2) Erythro-dextrin, aus dem vorhergehenden entstehend, ist leicht löslich in Wasser und giebt mit Jod eine rotbraune Verbindung; 3) Achroodextrin, oder Dextrin im engeren Sinne, aus Erythro-dextrin sich bildend, ist sehr leicht in Wasser löslich, sehr zerfliesslich, giebt mit Jod keine Reaktion und geht durch Diastase zunächst in Isomaltose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , dann in Maltose über.

**Cellulose** oder Pflanzenfaser,  $C_6H_{10}O_5$ . Die Wand der Pflanzenzellen, das Skelett der Pflanzen, ist Cellulose. Sie ist eine weisse, durchscheinende Masse, die in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd löslich ist und daraus durch Säuren gefällt, durch einen grossen Ueberschuss an Säure aber wieder gelöst wird. Sie wird durch Jod nicht blau gefärbt. Durch konzentrierte Schwefelsäure, in welcher sie zunächst aufquillt und dann allmählich zu einer durch Wasser flockig fällbaren Masse sich löst, wird sie in einen Amyloid genannten, durch Jod blau sich färbenden Körper verwandelt.

Lässt man ungeleimtes Papier, welches fast reine Cellulose ist, einige Sekunden in Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, liegen und wäscht es dann mit Wasser gut ab, so wird es pergamentartig, Pergamentpapier. Es beruht diese Umwandlung auf oberflächlicher Bildung von Amyloid.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Cellulose in Oxalsäure über. Lässt man aber die Cellulose (Baumwolle) in einem Gemisch konzentrierter Salpetersäure (1 Teil) und Schwefelsäure (3 Teile) einige Zeit liegen, so verwandelt sie sich, ohne sich zu lösen, in Salpetersäureester,  $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ , Nitrocellulose, Pyroxylin, Schiessbaumwolle, welche explosiv ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn die obigen Verhältnisse zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure geändert werden, erfolgt

nicht so starke Nitrierung; es entsteht hauptsächlich das Dinitrat,  $C_6H_5O_5(NO_2)_2$ , eine Substanz, welche in einem Gemisch von Alkohol und Aether sich löst, die Collodiumwolle, deren Lösung in Alkoholäther, das **Collodium**, in der Photographie und in der Medizin vielfache Anwendung findet. Mit Kampher gemischt, bildet die Collodiumwolle das Material zur Darstellung des Celluloïd.

Durch reduzierende Mittel geht die Schiessbaumwolle und die Collodiumwolle wieder in gewöhnliche Baumwolle über.

Man erzeugt künstliche Seide, indem man durch feine Öffnungen entweder gelöste Collodiumwolle in Wasser oder eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak in verdünnte Essigsäure hineinpresst.

In den Säcken einiger niederer Tiere kommt ein der Cellulose ähnlicher Stoff, Tunicin, vor.

In den Leguminosen findet sich ein dem Amylum ähnlicher Körper vor, welcher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Galactose übergeht, Galactin. Ein ebenfalls Galactose liefernder Körper kommt im rechtsdrehenden arabischen Gummi, ferner in der Agar-Agar genannten Pflanzengallerte vor.

Mit Gummi bezeichnet man eine Anzahl von amorphen Stoffen, welche mit Wasser eine dickflüssige klebrige Masse bilden, indem sie sich entweder darin auflösen oder nur damit aufquellen. Durch Alkohol werden sie aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Sie drehen die Polarisationsebene je nach ihrer Abstammung nach rechts oder nach links. Das linksdrehende Senegalgummi besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz des Arabins oder der Arabinsäure (Gummisäure),  $C_{10}H_{15}O_9$ . Durch Erhitzen auf  $100^0$  wird das Arabin in in Wasser unlösliches Metarabin (in den Runkelrüben und im Kirschgummi enthalten) übergeführt.

Pflanzenschleim findet sich in vielen Pflanzen, in hervorragender Quantität in der Althäawurzel, im Carrageenmoos, in den Leinsamen, den Quittenkernen etc. In kaltem Wasser quillt er zu einer schleimigen Gallerte auf, wird aber von heissem Wasser gelöst. Durch Alkohol wird er gefällt. Je nach der Herkunft unterscheidet man verschiedene Arten von Schleim, welche auch in der Zusammensetzung etwas differieren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird jeder Schleim in Gummi und Zucker übergeführt.

Die Polysaccharide sind meist unter Wasserabspaltung entstandene Kondensationsprodukte eines Monosaccharids. Daher liefert jedes Polysaccharid beim Kochen mit verdünnten Säuren nur eine Zuckerart; so liefern Amylum, Lichenin und Cellulose nur Glucose; Inulin und Lävulin liefern nur Fructose; Agar-Agar und Galactin liefern Laktose; Gummi arabicum und Kirschgummi liefern Arabinose.

Im Gegensatz zu den Zuckern  $C_6H_{12}O_6$ ,  $C_{12}H_{22}O_{11}$  und  $C_{18}H_{32}O_{16}$ , besitzen die Kohlenhydrate  $C_6H_{10}O_5$  nicht die Fähigkeit zu krystallisieren; sie sind vielmehr entweder von eigenthümlicher Form, organisiert, wie z. B. das Stärkemehl, die Cellulose, oder sie sind amorph. In Wasser sind sie entweder völlig unlöslich oder zu einer meist trüben Flüssigkeit löslich, durch Alkohol werden sie aus wässriger Lösung gefällt.

---

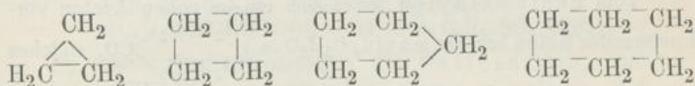
Den Kohlenhydraten ähnlich ist

Inosit,  $C_6H_{12}O_6$ , enthalten im Muskelfleisch, im Lungengewebe, im Gehirn und in den unreifen Leguminosen; er krystallisiert blumenkohlartig mit 2 Mol. Wasser, die er bei  $100^0$  verliert. Er ist weder selbst durch Hefe vergärbar, noch in gärungsfähigen Zucker überführbar, dagegen erleidet er durch faulende tierische Stoffe die Milchsäuregärung. Er ist optisch inaktiv. Er leitet sich vom Benzol ab.

---

### Cyklische Verbindungen.

Wir haben bisher die von den Paraffinen oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Verbindungen, die **Fettkörper** oder **aliphatischen Verbindungen**, kennen gelernt. Wir haben jedoch schon auf S. 24 erfahren, dass es Kohlenwasserstoffe mit derselben Zusammensetzung wie die Homologen des Aethylens,  $C_nH_{2n}$ , aber mit den Eigenschaften der Paraffine giebt. In diesen Kohlenwasserstoffen  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$  und  $C_6H_{12}$ :



ist stets das erste Kohlenstoffatom mit dem letzten so verbunden, dass eine ringförmige Aneinanderkettung der verschiedenen Atome eingetreten ist. Solche Verbindungen nennt man **cyklische Verbindungen**. Eine Ringschließung kann aber auch durch andere mehrwertige Elemente, namentlich durch Sauerstoff oder Stickstoff vermittelt werden. Wir haben auch derartige Verbindungen bereits kennen

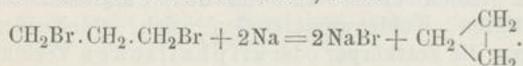
gelernt, z. B. Aethylenoxyd,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{O}$ , (S. 121) die Anhydride

und Imide der Bernsteinsäure und deren Homologe,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{O}$ ,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH}$  (S. 144), die Laktone,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \rangle \text{O}$ ,

u. s. w. Man unterscheidet daher zwischen **homocyklischen** und **heterocyklischen Verbindungen**, d. h. solchen, bei denen der „Ring“ lediglich aus Kohlenstoffatomen, und solchen, bei denen der „Ring“ nur zum Teil aus Kohlenstoffatomen,

zum Teil aus anderen Elementen besteht. Ferner hat man beobachtet, dass die „Ringschliessung“ am leichtesten erfolgt, wenn ein fünf- oder ein sechsgliedriger Ring entstehen kann. Namentlich die Verbindungen der letzteren Klasse sind so zahlreich und von so grosser Wichtigkeit, dass man sie zum Teil schon frühzeitig wegen ihrer abweichenden Eigenschaften getrennt von den Fettkörpern abgehandelt hat. Es sind dies die **aromatischen Verbindungen**, welche sich vom Benzol,  $C_6H_6$ , ableiten.

Die cyclischen Kohlenwasserstoffe  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  u. s. w. können durch Einwirkung von Natrium auf die betreffenden zweifach bromierten Paraffine erhalten werden, z. B.



Das Trimethylen,  $C_3H_6$ , ist ein Gas. Von ihm und vom Tetramethylen sind hauptsächlich Mono- und Dicarbonsäuren bekannt,  $C_3H_5 \cdot CO_2H$ ,  $C_3H_4(CO_2H)_2$  etc., welche durch Einwirkung von Aethylenbromid bzw. Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester erhalten worden sind.

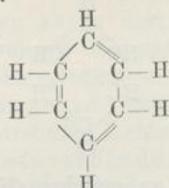
Vom Pentamethylen leitet sich ein im rohen Aceton vorkommendes Keton her, Dumasins,  $C_5H_8O = \begin{array}{l} CH_2 \quad CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \rangle CO$ , welches bei der Reduktion in den Alkohol,  $C_5H_9OH = \begin{array}{l} CH_2 \quad CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \rangle CHOH$ , bei vorsichtiger Oxydation in die zweibasische Glutarsäure,  $C_5H_8O_4$ , übergeht.

Das Hexamethylen soll im Anschluss an die Derivate des Benzols besprochen werden. Das Heptamethylen,  $C_7H_{14}$ , durch Reduktion des Jodids zu erhalten, siedet bei  $117^\circ$ . Am wichtigsten ist sein Keton, das Suberon,  $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \rangle CO$ , welches durch Destillation des suberinsäuren Calciums entsteht, bei  $180^\circ$  siedet und durch Reduktion in den bei  $184^\circ$  siedenden Suberylalkohol,  $C_6H_{12} \cdot CH_2OH$ , übergeführt werden kann.

### Aromatische Verbindungen.

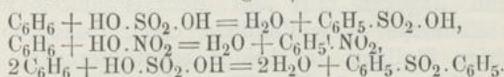
Eine ausserordentlich grosse Zahl zum Teil sehr wichtiger Verbindungen leitet sich von dem Kohlenwasserstoff,  $C_6H_6$ , Benzol, ab. In diesem Grundkörper sind die sechs Wasserstoffatome auf die sechs Kohlenstoffatome gleichmässig ver-

teilt. Für letztere nimmt man fast allgemein an, dass sie aneinander abwechselnd einfach und doppelt gebunden sind, sodass das Formelbild:



entsteht.

Im Benzol und in seinen Derivaten können die einzelnen Wasserstoffatome viel leichter ersetzt werden als in den Fettkörpern. Am wichtigsten ist, dass sowohl Schwefelsäure als auch Salpetersäure in der Weise auf die aromatischen Verbindungen einwirken, dass das Hydroxyl der Säuren mit Wasserstoff des Benzols (oder seiner Derivate) Wasser bildet und der Rest, d. h. Säure minus OH sich an die Stelle des Wasserstoffs lagert; z. B.



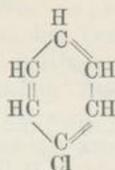
Im ersten Falle entstehen die Sulfosäuren, welche wir bereits bei den Fettkörpern kennen gelernt haben, welche aber dort in ganz anderer Reaktion gewonnen werden (s. S. 82). Durch Einwirkung der Salpetersäure auf die aromatischen Stoffe entstehen die Nitroverbindungen, welche sehr leicht darstellbar und für die Gewerbe von hervorragendster Bedeutung sind. Sie können leicht reduziert werden und liefern die Amidverbindungen oder aromatischen Aminbasen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$  (vergl. S. 113).

Ausserdem können die Wasserstoffatome des Benzols direkt ersetzt werden durch Chlor, Brom, Jod, indirekt durch Hydroxyl, organische Radikale usw. Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Wasserstoffatome des Benzols durch alle möglichen Radikale ausgetauscht werden können, ist die Mannigfaltigkeit der Benzolderivate äusserst gross, wird aber noch erhöht durch die vielfachen Isomerien.

#### Isomerien der Benzolderivate.

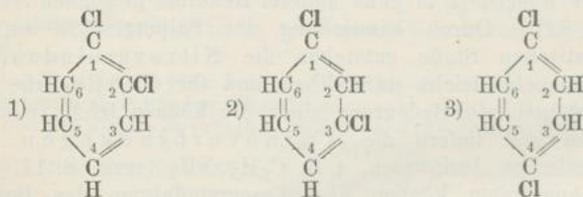
Wird im Benzol 1H durch irgend ein anderes Element oder durch ein Radikal ersetzt, so kann nur eine einzige

Verbindung entstehen. Ersetzen wir zum Beispiel 1H durch Cl, so erhalten wir  $C_6H_5Cl$ :

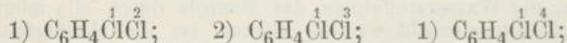


Dieses Chloratom ist, an welchem Kohlenstoff auch immer es seine Stellung einnimmt, in gleicher Weise von den fünf Wasserstoffatomen umgeben, überall hat es dieselbe Stellung. Dasselbe ist der Fall, wenn statt des Chlors ein Hydroxyl, OH, in den Benzolring eintritt:  $C_6H_5(OH)$ ; oder die Amidogruppe,  $NH_2$ :  $C_6H_5(NH_2)$ ; oder auch ein Methyl:  $C_6H_5(CH_3)$ ; oder ein Carboxyl,  $COOH$ :  $C_6H_5(COOH)$ , oder die Sulfo-Gruppe,  $SO_3H$ :  $C_6H_5,SO_3H$ ; oder die Nitrogruppe,  $NO_2$ :  $C_6H_5.NO_2$ .

Wenn dagegen 2H des Benzols durch zwei einwertige Elemente oder Radikale ersetzt sind, so übt die gegenseitige Stellung der beiden substituierenden Elemente grossen Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung aus. Sind z. B. zwei Chloratome für 2H eingetreten, so sind die drei Fälle möglich:



oder wenn wir das oberste C mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:



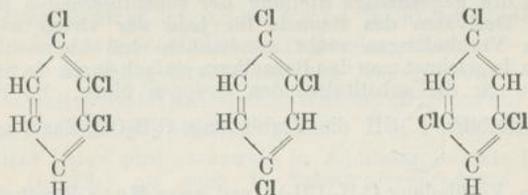
1.5 ist gleich 1.3, weil die beiden Chlor durch 1H geschieden sind, und 1.6 ist gleich 1.2. Es können die beiden eintretenden Elemente oder Radikale entweder 1) an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen (1.2 und 1.6); oder 2) an zwei durch 1C voneinander getrennten

Kohlenstoffatomen (1.3 und 1.5; oder 3) an zwei einander gegenüberstehenden Kohlenstoffatomen befindlich sein (1.4).

Folglich giebt es von allen zweifach substituierten Benzolen stets drei Isomere. Man hat diejenigen Stoffe, in welchen die substituierenden Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen sich befinden (1.2 oder 1.6): Orthoverbindungen; diejenigen, in welchen dieselben mit zwei durch 1C getrennten Kohlenstoffatomen verbunden sind (1.3 und 1.5): Metaverbindungen; und endlich die dritten, in denen die substituierenden Gruppen an zwei einander gegenüberstehenden Kohlenstoffatomen haften (1.4): Paraverbindungen genannt. Man bezeichnet alsdann in der Formel die betreffende Verbindung durch Vorsetzen des kleinen Anfangsbuchstabens o oder m oder p.

oC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> heisst Orthodichlorbenzol,  
mC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> heisst Metadinitrobenzol,  
pC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClNO<sub>2</sub> heisst Parachlornitrobenzol.

In gleicher Weise existieren drei Isomere eines dreifach substituierten Benzols, wenn die drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Radikale untereinander identisch sind:



also: 1) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>1</sup>Cl<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>Cl, 2) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>1</sup>Cl<sup>2</sup>Cl<sup>4</sup>Cl, 3) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>1</sup>Cl<sup>3</sup>Cl<sup>5</sup>Cl;  
(1. 2. 5) ist = (1. 2. 4) und (1. 2. 6) ist = (1. 2. 3).

Man bezeichnet dieselben als benachbarte (1. 2. 3), als unsymmetrische (1. 2. 4) und symmetrische (1. 3. 5) Derivate des Benzols.

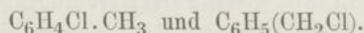
Sind die drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Radikale untereinander verschieden, so ist die Zahl der möglichen Isomeren grösser als drei. Wenn zwei der substituierenden Radikale untereinander gleich, das dritte aber von ihnen verschieden ist, so sind sechs Isomere möglich, z. B. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(OH)<sub>2</sub>. Wenn wir das mit Cl verbundene Kohlenstoffatom mit 1 bezeichnen, so sind folgende Isomere möglich: a) 1. 2. 3; b) 1. 2. 4; c) 1. 2. 6; d) 1. 2. 5; e) 1. 3. 4; f) 1. 3. 5. In den ersten vier befindet sich das Cl mit einem OH in Orthostellung, während die beiden OH

untereinander in Ortho-, Meta- und Parastellung sind; in den beiden letzterwähnten Fällen (e und f) befindet sich das Chlor zu keinem der beiden Hydroxyle in Orthostellung.

Wenn endlich alle drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Radikale voneinander verschieden sind, z. B.  $C_6H_3 \cdot Cl \cdot OH \cdot CH_3$ , so sind 12 Isomere möglich.

Bei vierfacher Substitution findet, sobald alle 4 H durch dasselbe Element etc. vertreten sind, dieselbe Beziehung statt, wie bei zweifacher Substitution, bei Eintritt verschiedener Elemente etc. wird die Zahl der isomeren Verbindungen noch grösser als im vorigen Falle. Endlich ist, wenn 5 H durch ein anderes Element oder Radikal ersetzt werden, also z. B.  $C_6HCl_5$ , wieder nur ein Körper möglich.

Ist im Benzol ein H (oder mehrere) durch  $CH_3$  vertreten, so kann die Substitution, von Cl z. B., sowohl im Benzol (im Kern) als im Methyl (in der Seitenkette) erfolgen, dann entsteht eine neue Art von Isomeren, z. B.

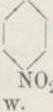


Die auffallenden Unterschiede bei diesen Isomeren werden wir später kennen lernen.

Um die gegenseitige Stellung der substituierenden Radikale bei den Derivaten des Benzols für jede der vielen möglichen isomeren Verbindungen recht anschaulich und übersichtlich zu gestalten, bezeichnet man den Benzolkern einfach durch ein Sechseck und fügt nur die substituierenden Gruppen hinzu. So bedeutet

das Formelbild  OH die Verbindung  $C_6H_5OH$ , das Formelbild

 die Verbindung  $C_6H_4(CH_3)_2$ , und zwar Meta dimethylbenzol;

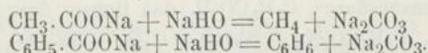
das Formelbild  die Verbindung p.  $C_6H_4ClNO_2$ , Parachlornitrobenzol u. s. w.

Die Ueberführung von Fettkörpern in Benzolderivate gelingt auf verschiedenen Wegen, so z. B. polymerisiert sich Acetylen,  $CH \equiv CH$ , in der Hitze zu Benzol,  $C_6H_6$ ; Bromacetylen,  $CH \equiv CBr$ , schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Tribrombenzol; Aceton wird durch Schwefelsäure in Mesitylen, d. h. Trimethylbenzol verwandelt,  $3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = 3H_2O + C_6H_3(CH_3)_3$ ; Formylaceton,  $CHO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , geht sehr schnell über in Triacetylbenzol,  $C_6H_3(COCH_3)_3$ , u. s. w.

Andererseits gelingt es, Benzolderivate in Fettkörper umzuwandeln, so durch Oxydation das Hydroxybenzol oder Phenol,  $C_6H_5OH$ , in Mesoweinsäure, das Dihydroxybenzol (Brenzcatechin),  $C_6H_4(OH)_2$ , in Dioxyweinsäure, und durch Einwirkung von Chlor und Oxydation Benzol und verschiedene Hydroxylderivate desselben in Maleinsäure oder gechlorte Maleinsäuren überzuführen.

#### Benzolkohlenwasserstoffe.

**Benzol**,  $C_6H_6$ . Fast alle organischen Körper liefern bei sehr hoher Temperatur (helle Rotglut) Benzol. Es entsteht daher Benzol bei der Fabrikation des Leuchtgases und ist im Steinkohlenteer enthalten, aus welchem es durch Destillation gewonnen wird. Es entsteht ferner, wenn seine Carboxylderivate mit einem Alkali gemischt der trockenen Destillation unterworfen werden. Diese Reaktion ist analog der Bildung des Grubengases aus Essigsäure:



Das Benzol (früher auch Benzin genannt<sup>\*)</sup>, ist eine bei  $80,5^{\circ}$  siedende, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit mit eigentümlich aromatischem Geruch und Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist 0,88. Es ist leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender, russender Flamme. Bei  $0^{\circ}$  erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche bei  $8^{\circ}$  wieder schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze etc.

Durch Chlor wird es sowohl in Additionsprodukte ( $C_6H_6Cl_2$ ,  $C_6H_6Cl_4$ ,  $C_6H_6Cl_6$ ) als auch in Substitutionsprodukte ( $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_4Cl_2$  etc.) verwandelt, durch Schwefelsäure in Benzolsulfosäure, durch Salpetersäure in Nitrobenzol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Hexahydrobenzol, durch organische Halogenverbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in die verschiedensten Derivate übergeführt.

Der Steinkohlenteer, welcher hohe Bedeutung für die Gewerbe gewonnen hat ist ein Gemisch ausserordentlich zahlreicher Verbindungen, unter denen an Bedeutung hervorragend das Benzol und seine Homologen, Naphtalin,  $C_{10}H_8$ , Anthracen und Phenanthren,  $C_{14}H_{10}$ , Carbonsäure,  $C_6H_5OH$ , und Pyridinbasen. Durch Destillation wird er in mehrere Teile geschieden:

- a. Leichtöl, bis etwa  $150^{\circ}$  siedend, leichter als Wasser (3–5 Proz.),

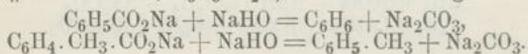
<sup>\*)</sup> Unter Benzin versteht man jetzt die leicht siedenden Anteile des Petroleums (s. S. 21.)

- b. Mittelöl, bis etwa 200° siedend, etwa so schwer wie Wasser (8—10 Proz.),
- c. Schweröl, bis etwa 270° siedend, schwerer als Wasser (8—10 Proz.),
- d. Grünöl, Anthracenöl, bis etwa 400° siedend,
- e. Pech, der Rückstand.

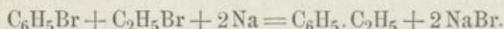
Der Steinkohlenteer ist die Quelle für Gewinnung der methylierten Benzole, während die sonst alkylierten Benzolkohlenwasserstoffe synthetisch dargestellt werden.

Die Alkylbenzole  $C_7H_8$ ,  $C_8H_{10}$ ,  $C_9H_{12}$  etc., also die Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-6}$  können nach folgenden Methoden dargestellt werden.

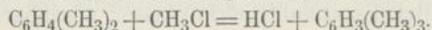
1) Durch trockene Destillation der aromatischen Carboxylverbindungen mit einem Alkali. So hat man zuerst aus der „Benzoësäure“,  $C_6H_5CO_2H$ , das Benzol dargestellt:



2) Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von gebromtem Benzol und Alkylbromid oder Jodid, z. B.



3) Durch Einwirkung von Alkylhalogen auf einen Benzolkohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:



Nach dieser Methode kann man mit Leichtigkeit sämtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Alkyle ersetzen.

Diese Kohlenwasserstoffe sind dem Benzol ähnlich riechende und in jeder Beziehung wie dieses gegen chemische Mittel, wie Chlor, Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure sich verhaltende Verbindungen. Da in ihnen die Alkylwasserstoffatome sich anders verhalten wie die noch vorhandenen Benzolwasserstoffatome, so unterscheidet man den „Benzolkern“ und die „Seitenketten“, z. B. ist in  $C_6H_5 \cdot CH_3$  das  $C_6H_5$  der Kern, das  $CH_3$  die Seitenkette, in  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$  sind zwei Seitenketten vorhanden, Methyl und Aethyl.

Charakteristisch und für die Erkennung der Konstitution von hoher Bedeutung ist die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe, dadurch wird nämlich die Seitenkette stets in Carboxyl verwandelt. So kann z. B. ein Kohlenwasserstoff  $C_9H_{12}$  entweder  $C_6H_5 \cdot C_3H_7$  Propylbenzol bzw. Isopropylbenzol, oder  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$  eins von den drei isomeren Methyläthylbenzolen (ortho- oder meta-

oder para-), oder  $C_6H_3(CH_3)_3$  eins von den drei Trimethylbenzolen sein. Bei der Oxydation giebt die Verbindung  $C_6H_5.C_2H_5$  die Monocarbonsäure,  $C_6H_5.CO_2H$  (Benzoëssäure), jede der Verbindungen  $C_6H_4.CH_3.C_2H_5$  giebt eine Dicarbonsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , und jede der drei Trimethylbenzole eine Tricarbonsäure,  $C_6H_3(CO_2H)_3$ . Man erkennt also durch die Oxydation die Zahl der am Benzolkern befindlichen Seitenketten.

**Toluol**, Methylbenzol,  $C_6H_5.CH_3$ , aus dem Steinkohlenteer gewonnen, ist ein farbloses, dem Benzol ähnlich riechendes Oel, das bei  $111^{\circ}$  siedet, aber unter  $0^{\circ}$  nicht fest wird. Es ist zuerst durch Destillation des Tolubalsams erhalten worden.

**Xylole**, Dimethylbenzole,  $C_6H_4(CH_3)_2$ , sind alle drei im Steinkohlenteer enthalten und sind bei  $138 - 142^{\circ}$  siedende Flüssigkeiten.

**Aethylbenzol**,  $C_6H_5.C_2H_5$ , kommt im Steinkohlenteer vor und kann aus Benzol mittels Aethylbromid dargestellt werden. Es siedet bei  $134^{\circ}$ .

Trimethylbenzole,  $C_6H_3(CH_3)_3$ . a) 1. 2. 3, Hemimethylol, siedet bei  $175^{\circ}$ ; b) 1. 2. 4, **Pseudocumol**, siedet bei  $170^{\circ}$ ; c) 1. 3. 5, **Mesitylen**, siedet bei  $164^{\circ}$ . Alle drei kommen im Steinkohlenteer vor, das Mesitylen entsteht auch aus Aceton durch Einwirkung von Schwefelsäure:  $3 C_2H_6O = C_9H_{12} + 3 H_2O$ .

Methyläthylbenzole,  $C_6H_4.CH_3.C_2H_5$ , sind aus Toluol dargestellt worden und sieden bei  $160^{\circ}$ .

Propylbenzol,  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$ , aus Propylbromid, Brombenzol und Natrium dargestellt, siedet bei  $158^{\circ}$ .

Isopropylbenzol, Cumol,  $C_6H_5.CH(CH_3)_2$ , aus Isopropylbromid bereitet, entsteht auch durch Destillation der Cuminsäure und siedet bei  $153^{\circ}$ .

Tetramethylbenzole: 1. 2. 3. 4 Prehnitol (Siedepunkt  $204^{\circ}$ ); 1. 2. 3. 5 Isodurool (Siedepunkt  $196^{\circ}$ ); 1. 2. 4. 5 **Durool**, schmilzt bei  $79^{\circ}$ , siedet bei  $190^{\circ}$ . Es ist im Steinkohlenteer enthalten.

**Cymol**, Methylisopropylbenzol,  $C_{10}H_{14} = C_6H_4.CH_3.C_3H_7$ , ist in verschiedenen ätherischen Oelen enthalten und entsteht aus Kampher, Terpentinöl und einigen anderen Terpenen. Es ist eine angenehm riechende, bei  $175^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

Pentamethylbenzol schmilzt bei  $53^{\circ}$ , siedet bei  $230^{\circ}$ ;

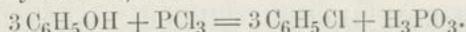
Hexamethylbenzol schmilzt bei  $164^{\circ}$  und siedet bei  $264^{\circ}$

#### Halogenderivate.

Die Halogenverbindungen der aromatischen Reihe können dargestellt werden: 1) Durch Einwirkung der Halogene, wobei die betreffende Verbindung neben Halogenwasserstoff

entsteht. Nur beim Jod ist es nötig, die bei der Reaktion sich bildende Jodwasserstoffsäure sofort zu zerstören, indem man die aromatische Substanz mit Jod und Quecksilberoxyd oder Jod und Jodsäure erhitzt.

2) Durch Einwirkung von Phosphorchlorid etc. auf die Hydroxylderivate, z. B.



Die aromatischen Halogenverbindungen unterscheiden sich wesentlich von den bisher beschriebenen dadurch, dass in ihnen das Halogen sehr fest gebunden ist, sodass sie weder durch Kochen mit Alkalien, noch mit Ammoniak, noch mit Cyankalium etc. verändert werden. Nur diejenigen Verbindungen, bei denen neben dem Halogen in Orthostellung eine oder zwei Nitrogruppen sich befinden, tauschen ihr Halogen ebenso leicht wie die Halogenderivate der Fettkörper aus.

**Chlorbenzole.** Leitet man Chlor durch Benzol, so addiert sich das Chlor zu demselben, und man erhält  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  und schliesslich  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , es werden nacheinander alle doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen zu einfachen aufgelöst. Versetzt man aber das Benzol mit etwas Jod oder mit Eisenchlorid oder mit Molybdänpentachlorid, so wirkt das Chlor substituierend.

Monochlorbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , farblose, bei  $132^\circ$  siedende Flüssigkeit.

o-Dichlorbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , siedet bei  $179^\circ$ ,

m-Dichlorbenzol siedet bei  $172^\circ$ .

p-Dichlorbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , schmilzt bei  $53^\circ$  und siedet bei  $172^\circ$ .

Trichlorbenzole,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ : 1. 2. 3 schmilzt bei  $16^\circ$  und siedet bei  $218^\circ$ ; 1. 2. 4 schmilzt bei  $63^\circ$  und siedet bei  $213^\circ$ ; 1. 3. 5 schmilzt bei  $54^\circ$  und siedet bei  $208^\circ$ .

Tetrachlorbenzole,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ : 1. 2. 3. 4 schmilzt bei  $46^\circ$  und siedet bei  $254^\circ$ ; 1. 2. 3. 5 schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $246^\circ$ ; 1. 2. 4. 5 schmilzt bei  $137^\circ$  und siedet bei  $244^\circ$ .

Pentachlorbenzol,  $\text{C}_6\text{HCl}_5$ , schmilzt bei  $86^\circ$  und siedet bei  $276^\circ$ .

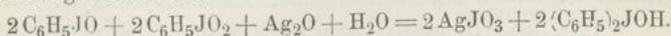
Hexachlorbenzol,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , schmilzt bei  $226^\circ$  und siedet bei  $326^\circ$ .

Brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , siedet bei  $155^\circ$ .

Dibrombenzole,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ : 1. 2 siedet bei  $224^\circ$ ; 1. 3 bei  $219^\circ$ ; 1. 4 schmilzt bei  $89^\circ$  und siedet bei  $219^\circ$ .

Die Tribrombenzole,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$ , schmelzen bei  $87^\circ$  (1. 2. 3),  $44^\circ$  (1. 2. 4),  $119^\circ$  (1. 3. 5); die Tetrabrombenzole bei  $98^\circ$  (1. 2. 3. 5) und  $175^\circ$  (1. 2. 4. 5); das Pentabrombenzol bei  $260^\circ$ , das Hexabrombenzol oberhalb  $315^\circ$ .

Das bei 188° siedende Jodbenzol,  $C_6H_5J$ , vereinigt sich mit Chlor zum Phenyljodidchlorid,  $C_6H_5JCl_2$ , welches durch Alkali im Jodosobenzol,  $C_6H_5JO$ , (amorphe, bei 210° explodierende Substanz), durch Kochen mit Wasser in Jodobenzol,  $C_6H_5JO_2$ , (und Jodbenzol) übergeht. Jodobenzol explodiert bei 230°. Durch feuchtes Silberoxyd wird ein Gemenge von Jodosobenzol und Jodobenzol in Diphenyljodoniumhydroxyd,  $(C_6H_5)_2JOH$ , eine stark basische, mit Säuren Salze bildende Verbindung verwandelt:



Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Alkylbenzole tritt das Halogen, wenn man in der Kälte und im Dunkeln arbeitet, in den Kern, in der Hitze und im direkten Sonnenlicht dagegen in die Seitenkette ein. So entsteht beim Einleiten von Chlor in kaltes Toluol Chlortoluol,  $C_6H_4Cl.CH_3$ , dagegen in kochendes Toluol Benzylchlorid,  $C_6H_5.CH_2Cl$ . Die Verbindungen, welche das Halogen im Kern enthalten, gleichen vollständig, namentlich auch hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber chemischen Reagentien den Halogenbenzolen, während die Verbindungen, welche in der Seitenkette das Halogen enthalten, ihr Halogen noch leichter austauschen als die halogenierten Fettkörper.

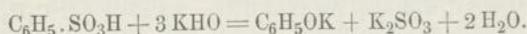
Die gechlorten, gebromten etc. Toluole, Xylole u. s. w., welche in sehr grosser Zahl dargestellt worden sind, können hier übergangen werden. Die in der Seitenkette halogenierten Alkylbenzole, welche von weit grösserem Interesse sind, werden später abgehandelt werden.

### Sauerstoffhaltige Derivate.

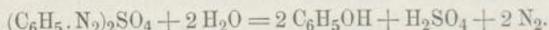
Wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Hydroxyl ersetzt werden, so entstehen Verbindungen, welche den Alkoholen der Fettreihe entsprechen, in vielfacher Beziehung, namentlich hinsichtlich der Esterbildung, sich wie diese verhalten, jedoch darin sich von ihnen unterscheiden, dass sie schwach saure Eigenschaften besitzen und mit Basen Salze bilden. Daher lösen sie sich sämtlich leicht in Alkalilösungen auf, werden aber schon durch Kohlensäure wieder daraus gefällt. Man bezeichnet die ganze Körperklasse nach dem ersten Gliede als Phenole. Es giebt, je nachdem ein oder mehrere H des Benzolkerns durch OH ausgetauscht sind, ein- und mehrwertige Phenole. Da an

demselben Kohlenstoff ausser den OH kein H mehr vorhanden ist, können die Phenole ebensowenig wie die tertiären Alkohole überhaupt durch Oxydation in Aldehyde oder Ketone übergehen.

Die Phenole bilden sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und des Holzes und kommen deshalb im Steinkohlenteer und im Holzteer vor. Dargestellt können sie werden durch Schmelzen der Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Kalium- oder Natriumhydroxyd:



Ausserdem durch Kochen der schwefelsauren Diazoverbindungen (s. später) mit Wasser, z. B.



Dagegen werden die Chlor-, Brom- oder Jodderivate der aromatischen Verbindungen weder durch Kochen noch durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden in Phenole übergeführt und unterscheiden sich dadurch von den Chloriden etc. der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Umgekehrt lassen alle Phenole durch Einwirkung von Phosphorchlorid das Hydroxyl durch Chlor ersetzen.

In den Phenolen sind die im Benzolkern noch vorhandenen Wasserstoffatome noch leichter austauschbar durch Cl, Br, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H etc. als in den aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst.

**Phenol, Carbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH), Acidum carbolicum,** von Runge 1834 entdeckt, kommt im Harn der Pflanzenfresser vor, ist der Hauptbestandteil des schweren Steinkohlenteeröls und wird im Grossen daraus dargestellt. Die zwischen 180°—200° siedenden Anteile des Steinkohlenteers werden mit Natronlauge geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit, in welcher das Phenol gelöst ist, von den aufschwimmenden Oelen getrennt, mit Salzsäure angesäuert und das so wieder abgeschiedene Phenol von der Salzlösung abgehoben und durch Destillation gereinigt.

Es krystallisiert in langen farblosen Nadeln, die bei 42° schmelzen und bei 182° sieden, und besitzt einen unangenehmen, lange haftenden Geruch und brennenden, ätzenden Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist 1,065. An der Luft und am Licht färbt es sich, wenn es nicht vollkommen rein ist, allmählich rot. Seine Krystallisation wird durch eine kleine Menge ihm anhaftenden Wassers verhindert. Es löst sich in 15 Teilen Wasser, ist sehr giftig und erzeugt, auf die Haut gebracht, Blasen. Eisenoxydlösungen werden durch Phenol in verdünnter Lösung intensiv violett gefärbt,

und ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol im Sonnenlichte blau gefärbt. Mit Brom versetzt, liefert es selbst in sehr stark verdünnter wässriger Lösung eine weisse Fällung von Tribromphenol. (Abscheidungs-mittel der Carbonsäure aus ihren Lösungen.)

In Kali- und Natronlauge löst sich Phenol leicht auf unter Bildung von Phenolkalium und Phenolnatrium, welche beim Abdampfen ihrer Lösungen als feste Körper zurückbleiben.

Die Alkoholäther des Phenols entstehen beim Erhitzen von Phenolkalium oder Phenolnatrium (d. h. der Lösung von Phenol in der berechneten Menge alkoholischer Kali- oder Natronlauge) mit Alkylhaloïden, z. B. mit Jodmethyl, Bromäthyl etc.

**Phenolmethyläther, Anisol**,  $C_6H_5OCH_3$ , farblose, bei  $152^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

**Phenoläthyläther, Phenetol**,  $C_6H_5OC_2H_5$ , siedet bei  $172^{\circ}$ .

**Phenoläther, Phenyl oxyd**,  $C_6H_5OC_6H_5$ , aus Diazobenzol-sulfat und Phenol darstellbar, ist eine angenehm riechende, bei  $28^{\circ}$  schmelzende, bei  $253^{\circ}$  siedende Substanz.

Die Säureester des Phenols entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf Phenol und dessen Alkalisalze.

**Phenolschwefelsäure**,  $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$ , in freiem Zustande nicht bekannt, kommt als Kaliumsalz im Harn vor und kann durch Erwärmen von Phenolkalium mit Kaliumpyrosulfat dargestellt werden. Die freie Säure zerfällt sehr leicht in Phenol und Schwefelsäure.

**Phenolacetat**,  $C_6H_5O \cdot C_2H_3O$ , siedet bei  $195^{\circ}$ .

**Phenolcarbonat**. Das Natriumsalz,  $C_6H_5O \cdot CO_2Na$ , entsteht bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium und geht beim Erhitzen unter Druck auf  $120-130^{\circ}$  in salicylsaures Natrium über.

Durch Einleiten von Chlor in Phenol erhält man die verschiedenen Chlorphenole bis zum Perchlorphenol,  $C_6Cl_5OH$ .

Neben dem Phenol kommen im Steinkohlenteer und im Holzteer auch die Homologen desselben vor. Die vom Toluol sich ableitenden Phenole heissen **Kresole**.

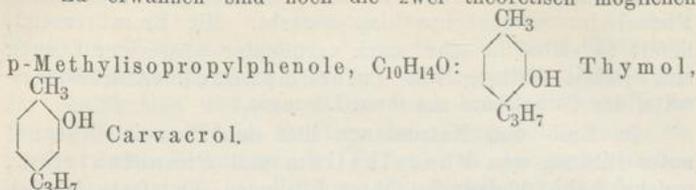
**o-Kresol**,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH(1,2)$ , schmilzt bei  $31^{\circ}$ , siedet bei  $188^{\circ}$ .

**m-Kresol**, (1,3), ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, schmilzt bei  $4^{\circ}$ , siedet bei  $200^{\circ}$ .

**p-Kresol**, (1,4) schmilzt bei  $36^{\circ}$ , siedet bei  $198^{\circ}$ .

Die sechs vom Xylol sich ableitenden Phenole heissen **Xylenole**,  $(CH_3)_2C_6H_3OH$ .

Zu erwähnen sind noch die zwei theoretisch möglichen



Thymol findet sich neben Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , und Thymentol,  $C_{10}H_{16}$ , im Thymianöl, wird durch Auflösen des Oels in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gewonnen und bildet grosse durchsichtige Krystalle, die bei  $44^{\circ}$  schmelzen, bei  $230^{\circ}$  siedend und den Geruch nach Thymian besitzen.

Carvacrol, Cymophenol, ist im Pfefferkrautöl enthalten und entsteht aus dem im Kümmelöl enthaltenen Carvol,  $C_{10}H_{14}O$ , durch Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure. Es schmilzt bei  $0^{\circ}$  und siedet bei  $236^{\circ}$ .

#### Zweiwertige Phenole.

Die zweiwertigen Phenole können aus den Disulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe oder aus den Phenolsulfosäuren durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd dargestellt werden. Ihre Eigenschaften sind je nach der Stellung der beiden OH zueinander sehr verschieden.

Die Orthoverbindungen, deren Hauptvertreter das Brenzcatechin,  $C_6H_4(OH)_2$  (1.2), ist, werden durch Eisenchlorid grün gefärbt und bilden leicht Verbindungen, in denen die beiden H der OH durch ein zweiwertiges Radikal ausgetauscht ist, z. B.  $C_6H_4<\overset{O}{\text{C}}>CH_2$ , Brenzcatechinmethylenäther,  $C_6H_4<\overset{O}{\text{C}}>CO$ , Brenzcatechincarbonat.

Die Metaverbindungen, deren Hauptvertreter das Resorcin,  $C_6H_4(OH)_2$  (1.3) ist, werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt und zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit Phtalsäureanhydrid (s. später) die Fluoresceine bilden.

Die Paraverbindungen, deren Hauptvertreter das Hydrochinon,  $C_6H_4(OH)_2$  (1.4), ist, zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch oxydierende Substanzen leicht unter Verlust von 2H in Chinone, z. B.  $C_6H_4O_2$ , übergehen.

Brenzcatechin,  $C_6H_4(OH)_2$ , zuerst durch Destillation von Catechin erhalten, wird durch Schmelzen von o-Chlorphenol oder o-Phenolsulfosäure mit Kali dargestellt, bildet quadratische, in Wasser leicht lösliche Säulen, schmilzt bei  $104^{\circ}$  und siedet bei  $245^{\circ}$ . Durch Chlor wird es in Tetrachlorbrenzcatechin,  $C_6Cl_4(OH)_2$ , in Tetrachlor-o-chinon,  $C_6Cl_4O_2$ , schliesslich in Hexachlordiketohexen,  $C_6Cl_6O_2$ , übergeführt.

Der Monomethyläther des Brenzcatechins, **Guajacol**,  $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ , zuerst durch trockene Destillation des Guajakharzes erhalten, ist der Hauptbestandteil des Kreosots. Es ist ein bei  $28^\circ$  schmelzender, bei  $205^\circ$  siedender, schön krystallisierender, eigentümlich riechender Körper, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt wird. Es ist in 50 Teilen Wasser, leicht in Alkalien löslich, da es mit letzteren Salze bildet, und wirkt in alkalischer Lösung stark reduzierend.

Der Dimethyläther des Brenzcatechins, das **Veratrol**,  $C_6H_4(OCH_3)_2$ , ist ein in Alkalien nicht löslicher, bei  $15^\circ$  schmelzender, bei  $205^\circ$  siedender Körper.

Der Benzoësäureester des Guajacols,  $C_6H_4(OCH_3).OC_7H_5O$ , ein bei  $59^\circ$  schmelzender Körper, wird unter dem Namen Benzosol zu medizinischen Zwecken verwendet.

**Homobrenzcatechin**,  $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ , findet sich als Monomethyläther, **Kreosol**,  $CH_3.C_6H_3(OCH_3)OH$ , im Kreosot (Siedepunkt  $221^\circ$ ). Das **Kreosot** ist ein aus dem Buchenholzteeer gewonnenes, bei  $200-220^\circ$  siedendes Oel, welches hauptsächlich aus Kresolen, Guajacol und Kreosol besteht und aus dem Buchenholzteeer in gleicher Weise dargestellt wird, wie die Carbonsäure aus dem Steinkohlenteer.

**Resorcin**,  $C_6H_4(OH)_2$ , durch Schmelzen von benzoldisulfosaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd dargestellt, krystallisiert in Tafeln, schmilzt bei  $118^\circ$  und siedet bei  $276,5^\circ$ . An der Luft wird es rot. Durch Eisenchloridlösung wird es tief violett gefärbt.

Von den sechs Dioxytoluolen ist das wichtigste das **Orcin**,  $C_6H_3.CH_3.(OH)_2$  1. 3. 5, welches in vielen Flechten der Gattung *Rocella* und *Lecanora* vorkommt.

Es ist eine mit  $1H_2O$  in Prismen krystallisierende Substanz, die bei  $107^\circ$  schmilzt und bei  $290^\circ$  siedet, wird durch Eisenchlorid schwarzviolett gefärbt und färbt sich an der Luft durch teilweise Oxydation rötlich. Wenn es mit Ammoniak übergossen an der Luft stehen bleibt, bildet sich ein roter Farbstoff, **Orceïn**, eine schwache Säure, die in Alkalien mit Purpurfarbe löslich ist, durch Säuren aber wieder als rotes Pulver gefällt wird. Das Orceïn bildet den Hauptbestandteil der unter dem Namen Orseille bekannten Farbstoffe. Lässt man neben Ammoniak zugleich Natriumcarbonat auf Orcin bei Luftzutritt einwirken, so erhält man eine blauviolette Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren ein rotes Pulver gefällt wird. Es ist das der Lakmus.

**Hydrochinon**,  $C_6H_4(OH)_2$ , wird aus dem Chinon,  $C_6H_4O_2$ , durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid dargestellt:  $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ , bildet bei  $169^\circ$  schmelzende, rhombische Säulen und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Durch den Sauerstoff der Luft und durch alle Oxydationsmittel geht es in Chinon über.

## Dreiwertige Phenole.

Die drei Trihydroxylderivate des Benzols sind: Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon.

**Pyrogallol**, früher Pyrogallussäure genannt,  $C_6H_3(OH)_3$  (1. 2. 3), entsteht durch Erhitzen von Gallussäure:



Es bildet weisse, glänzende Blättchen von bitterem Geschmack, welche bei  $132^\circ$  schmelzen, und ist leicht in Wasser löslich. Seine wässrige Lösung absorbiert, namentlich wenn Alkali zugegen ist, mit Begierde den Sauerstoff der Luft und wird dadurch zu Oxalsäure und Essigsäure oxydiert. Ebenso reduziert es Silber- und Goldsalze. Es färbt Eisenoxydulsalze schwarzblau, Eisenoxydsalze rot. Seine mit Kalilauge versetzte Lösung wird benutzt, um aus Gasgemengen den Sauerstoff zu entfernen (eudiometrische Analyse). Es findet in der Photographie Anwendung.

**Phloroglucin**,  $C_6H_3(OH)_3$  (1. 3. 5), als Spaltungsprodukt aus kompliziert zusammengesetzten Körpern erhalten, entsteht beim Schmelzen von Phenol mit Natriumhydroxyd. Es bildet grosse, farblose, süss schmeckende Krystalle, welche zwei Mol. Krystallwasser enthalten, schmilzt bei  $210^\circ$  und reduziert alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker. Es verhält sich auch wie ein

Triketon des Hexamethylens  $\begin{array}{c} CO-CH_2-CO \\ | \quad \quad | \\ CH_2-CO-CH_2 \end{array}$  und bildet z. B. mit Hydroxylamin das Trioxim  $C_6H_6(NO_3)_3$ .

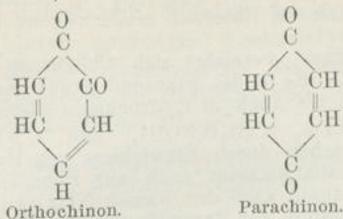
**Oxyhydrochinon**,  $C_6H_3(OH)_3$  (1. 2. 4), entsteht in geringer Menge beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natriumhydroxyd und bildet bei  $133^\circ$  schmelzende Krystalle.

Von weiteren Hydroxyderivaten des Benzols ist namentlich das **Hexaoxybenzol**  $C_6(OH)_6$  zu erwähnen, dessen Kaliumsalz  $C_6K_6O_6$  bei der Darstellung des Kaliums aus Kaliumcarbonat und Kohle entsteht. Durch Oxydation kann das Hexaoxybenzol in die Verbindungen  $C_6(OH)_4O_2$  und  $C_6(OH)_2O_4$ , schliesslich in  $C_6O_6 + 8H_2O$ , d. h. in Chinone übergeführt werden.

## Chinone.

Als Chinone bezeichnet man eine Anzahl aromatischer Verbindungen, in welchen 2 H der Kohlenwasserstoffe durch 2 O ersetzt sind. Die beiden Sauerstoffatome sind mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, sodass die Chinone als

Doppelketone zu betrachten sind. Es giebt Orthochinone und Parachinone, denen die Konstitution zukommt:



Durch reduzierende Stoffe werden sie unter Anlagerung von Wasserstoff in Hydrochinone übergeführt, andererseits sind sie weiterer Oxydation, jedoch nur unter Spaltung des Moleküls, fähig. Bei der Behandlung mit Hydroxylamin tauschen sie wie die Ketone ein oder beide Sauerstoffatome gegen die Oximido-Gruppe (N:OH) aus. Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure vereinigen sie sich zu gechlorten und gebromten Hydrochinonen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_3\text{ClO}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})_2$ . Die Parachinone entstehen bei der Oxydation derjenigen zweifach substituierten Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, bei welchen die substituierenden Radikale in der Parastellung sich befinden, z. B. das gewöhnliche Chinon aus p-Dihydroxybenzol, p-Diamidobenzol, p-Amidophenol. Endlich vereinigen sich die meist gelb gefärbten Chinone mit den farblosen Hydrochinonen zu tiefgefärbten, wegen ihrer Schwerlöslichkeit sofort sich ausscheidenden Verbindungen, den sogen. Chinhydrone:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

Vom Benzol und seinen Homologen sind die Orthochinone nur in einzelnen Chlorderivaten bekannt, deshalb bezeichnet man die Parachinone schlechtweg als Chinone.

**Chinon**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , zuerst durch Destillation der Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure dargestellt, entsteht aus dem Hydrochinon durch Oxydation, und aus allen den Körpern, aus welchen Hydrochinon entsteht. Dargestellt wird es durch Oxydation des Anilins mit Chromsäure. Es bildet goldgelbe, bei  $116^\circ$  schmelzende Krystalle, besitzt einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, färbt die Haut braun und wirkt stark giftig. Durch Oxydationsmittel wird es vollständig zerstört (es entsteht Oxalsäure), durch Reduktionsmittel in Hydrochinon übergeführt.

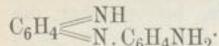
**Tetrachlorchinon** oder **Chloranil**,  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ , entsteht aus den verschiedensten aromatischen Verbindungen beim Behandeln mit Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3$ . Es wird gewöhnlich aus Phenol dargestellt, bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Schuppen, die erst in sehr hoher Temperatur schmelzen. Durch schweflige Säure kann man alle gechlorten Chinone in gechlorte Hydrochinone verwandeln.

**Chloranilsäure**,  $C_6Cl_2(OH)_2O_2$ , entsteht, wenn Chloranil mit Kalilauge erwärmt wird, und bildet rote Krystalle. Sie ist zweibasisch. Chloranilamid,  $C_6Cl_2NH_2 \cdot 2O_2$ , entsteht, wenn alkoholisches Ammoniak auf Chloranil einwirkt, und bildet rotbraune Nadeln.

Mit Hydrochinon vereinigt sich Chinon zu Chinhydron,  $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ . Es bildet glänzend grüne Nadeln und kann sowohl in Chinon als auch in Hydrochinon übergeführt werden.

**Chinonoxim**,  $C_6H_4O(NOH)$ , und **Chinondioxim**,  $C_6H_4(NO_2)$ , entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon. Chinonoxim entsteht auch aus Phenol und salpetriger Säure und hat deshalb auch den Namen Nitrosophenol.

Bei der Oxydation der Paramidophenole mit Chlorkalklösung entstehen die von den Chinonen sich herleitenden Chinonchlorimide, z. B.  $C_6H_4O(NCl)$ , ebenso entstehen durch Oxydation der Paradiamine mit Chlorkalklösung die Chinondichlorimide, z. B.  $C_6H_4(NCl)_2$ . Von diesen leicht zersetzlichen Chlorimiden leiten sich ab: 1) die Indophenole, deren einfachster Repräsentant  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4OH$  ist; 2) die Indoaniline, deren einfachster Repräsentant  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4NH_2$  ist; 3) die Indamine,



Diese drei Farbstoffklassen entstehen durch Einwirkung von Phenolen und Aminen auf Chinonchlorimid, ferner durch Oxydation von p-Amidophenolen bzw. p-Phenylendiamin mit Chlorkalk bei Gegenwart von Phenolen bzw. aromatischen Aminen.

### Schwefelhaltige Derivate.

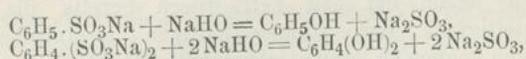
Wie von den Alkoholen der Fettreihe die Mercaptane, so leiten sich von den Phenolen die Thiophenole oder aromatischen Mercaptane her, welche durch Einwirkung von  $P_2S_5$  auf die Phenole dargestellt werden können, meist widerlich riechende Flüssigkeiten sind und schon durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht in die Disulfide sich verwandeln:  $2 C_6H_5SH + O = H_2O + (C_6H_5)_2S_2$ .

Von weit grösserer Bedeutung sind die

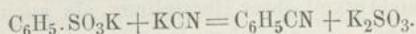
### Sulfosäuren.

Alle aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Derivate liefern mit Schwefelsäure (oder Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure  $SO_3HCl$ ) sehr leicht Sulfosäuren, z. B.  $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$ , indem an die Stelle eines oder zweier oder auch dreier H des Benzolkerns die

„Sulfogruppe“,  $\text{SO}_3\text{H}$ , tritt. Die so entstehenden Verbindungen sind fast durchgängig in Wasser leicht löslich und schwer krystallisierbar, bilden mit Alkalien leicht lösliche Salze, welche meist durch gesättigte Kochsalzlösung aus ihrer Lösung abgeschieden (ausgesalzen) werden können, und werden beim Schmelzen mit Kalium- und Natriumhydroxyd in schwefligsaures Salz und Phenol:



beim Erhitzen mit Cyankalium in die Cyanide übergeführt:



Die Salze der Sulfosäuren werden durch Phosphorpentachlorid in Sulfochloride,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ , verwandelt, welche ihrerseits als Säurechloride durch Wasser wieder in die Sulfosäuren zurückverwandelt, durch Ammoniak dagegen in die Sulfonamide,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2$  übergeführt werden können. Da letztere Verbindungen leicht krystallisieren, so werden sie häufig zur Ermittlung der Konstitution der Sulfosäuren dargestellt.

**Benzolsulfosäure**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ , bildet zerfliessliche, bei  $50^\circ$  schmelzende Tafeln; ihre Salze sind leicht löslich. Das Benzolsulfochlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ , schmilzt bei  $14^\circ$  und siedet bei  $116^\circ$ ; das Benzolsulfamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ , schmilzt bei  $150^\circ$ .

**Benzoldisulfosäuren**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Beim Erwärmen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure entsteht hauptsächlich Metabenzoldisulfosäure, daneben wenig Parabenzoldisulfosäure.

Durch Schwefelsäureanhydrid und Chlorsulfonsäure entstehen neben den Sulfosäuren auch die **Sulfone**,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}$ , von denen hier nur zu erwähnen ist das

**Benzolsulfon**,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ , Sulfobenzid, bei  $128^\circ$  schmelzende, bei  $276^\circ$  destillierende, in Wasser unlösliche Krystalle.

Die Sulfochloride werden durch Zinkstaub reduziert zu den **Sulfinsäuren**,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$ , welche an der Luft leicht wieder zu Sulfosäuren sich oxydieren und beim Erhitzen mit Wasser in Sulfosäuren und Disulfoxyde,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SR}$ , zerfallen.

**Benzolsulfinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$ , schmilzt bei  $83^\circ$ , **Benzoldisulfoxyd**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SC}_6\text{H}_5$ , bei  $45^\circ$ .

**Phenolsulfosäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . Beim Vermischen von Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen zwei Phenolsulfosäuren (1. 2 und 1. 4). Phenolsulfosaures Zink, *Zincum sulfophenylicum*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{HSO}_4)_2\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Zinkoxyd in der Säure zu erhalten, krystallisiert in

farblosen rhombischen Säulen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und dient als Aetz- und Desinfektionsmittel.

Erwärmt man Phenol mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich Phenoldisulfosäure,  $C_6H_3(SO_3H)_2(OH)$ .

### Stickstoffhaltige Derivate.

Wir haben bei den Fettkörpern bereits die grosse Mannigfaltigkeit der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen kennen zu lernen Gelegenheit gehabt (S. 83 u. folg.). Die aromatischen Glieder dieser Körperklasse sind sowohl wegen der Leichtigkeit ihrer Herstellung als auch namentlich wegen des hohen gewerblichen Wertes eines grossen Theils derselben von hervorragender Bedeutung.

Infolge der leichten Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Benzolkerns gegen die verschiedensten Radikale erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf alle aromatischen Substanzen die Nitroverbindungen,  $R.NO_2$ , welche deshalb auch das Ausgangsmaterial für die meisten anderen stickstoffhaltigen Derivate bilden, und deren Besprechung hier vorangestellt werden soll.

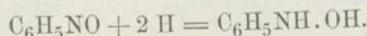
### Nitroverbindungen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Verbindungen wird sehr leicht nach der Gleichung  $R.H + HNO_3 = RNO_2 + H_2O$  Wasserstoff durch die „Nitrogruppe“,  $NO_2$ , ausgetauscht. Je konzentrierter die Salpetersäure ist, um so mehr Wasserstoffatome lassen sich durch  $NO_2$  ersetzen, aber es ist noch nicht gelungen, mehr als 3 H an einen Benzolkern zu binden, während es doch leicht gelingt, sämtliche Benzol-Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom zu ersetzen.

Die Nitrokohlenwasserstoffe sind farblose oder gelblich gefärbte Flüssigkeiten oder feste Stoffe, die in Wasser wenig löslich sind und beim Vorhandensein mehrerer Nitrogruppen beim Erhitzen sich zersetzen. Von grosser Wichtigkeit ist, dass sie leicht reduzierbar sind und dabei schliesslich in Aminoverbindungen übergehen, z. B.  $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O$ . Dieser Uebergang erfolgt jedoch in mehreren Phasen.

1) Zunächst wird die Nitroverbindung zu einer Nitrosoverbindung reduziert, etwa wie Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht: z. B.  $C_6H_5NO_2 + 2 H = C_6H_5.NO + H_2O$ .

2) Die so entstandene Nitrosoverbindung addiert 2 H und geht in ein Hydroxylaminderivat über: z. B.



3) Das entstandene Hydroxylaminderivat wird seinerseits durch Wasserstoff in die Aminoverbindung reduziert, z. B.  $C_6H_5NH.OH + 2 H = C_6H_5NH_2 + H_2O$ .

Aber es gelingt nur, durch besondere Vorsichtsmassregeln die beiden Zwischenglieder der Reduktion zu fassen, weil diese nicht nur wenig beständig gegen Reduktionsmittel sind, sondern auch anderweitig sich zersetzen. So kann 4) eine Vereinigung von Nitrosoverbindung mit Hydroxylaminderivat unter Wasseraustritt stattfinden: z. B.  $C_6H_5NO + C_6H_5NHOH = C_6H_5.N \underset{O}{\underset{||}{N}}.C_6H_5 + H_2O$ . Die so entstehende

Körperklasse nennt man Azoxyverbindungen.

Oder 5) je zwei Mol. der Hydroxylaminverbindung vereinigen sich unter Wasseraustritt: z. B.  $2 C_6H_5NH.OH = C_6H_5.N \underset{O}{\underset{||}{N}}.C_6H_5 + 2 H_2O$ . Die Körperklasse  $R.N \underset{O}{\underset{||}{N}}.R$  heisst Azoverbindungen.

So sehen wir bereits aus den Nitroverbindungen fünf verschiedene Körperklassen sich bilden. Damit ist die Mannigfaltigkeit der von den Nitroverbindungen sich ableitenden Körperklassen in keiner Weise erschöpft.

Es erzeugt z. B. Salpetersäureanhydrid aus den Aminoverbindungen die sog. Nitramine,  $RNH.NO_2$ , salpetrige Säure die sehr wichtigen Diazoverbindungen,  $RN=NOH$ , aus welchen wiederum eine ganze Reihe neuer stickstoffhaltiger Körperklassen dargestellt werden kann. Es sollen jedoch diese verschiedenen Klassenreaktionen erst später besprochen werden.

**Nitrobenzol**,  $C_6H_5NO_2$ , stellt man im Grossen durch Einfließenlassen von Benzol in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure her. Es ist eine schwach gelbliche, nach Bittermandelöl riechende, bei  $3^\circ$  erstarrende und bei  $205^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche als unechtes Bittermandelöl, Mirbanöl, zum Parfümieren von Seifen etc. Verwendung findet. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Anilin.

**Dinitrobenzole**,  $C_6H_4(NO_2)_2$ . Beim Erwärmen eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure mit Benzol entsteht haupt-

sächlich Metadinitrobenzol neben kleinen Mengen der Ortho- und Paraverbindung.

o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> schmilzt bei 116°, siedet bei 319°  
 m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> schmilzt bei 90°, siedet bei 303°  
 p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> schmilzt bei 172°, siedet bei 299°.

**Trinitrobenzole**, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>: 1.3.5 schmilzt bei 121°; 1.2.4 bei 57°.

**Nitrotoluole**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub>. Beim Nitrieren des Toluols entstehen o-Nitrotoluol (Schmelzpunkt 10°, Siedepunkt 218°) und p-Nitrotoluol (Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 230°); m-Nitrotoluol (Schmelzpunkt 16°, Siedepunkt 230°) ist aus Acetoluidin erhalten worden.

Von den vielen anderen Nitroverbindungen sei nur noch erwähnt, dass die Di- und Trinitroverbindungen der höheren Homologen des Toluols moschusähnlichen Geruch besitzen. Der sogen. künstliche Moschus ist Trinitrotertiärbutyltoluol.

Chlor-, Brom-, Jod-Nitrobenzole und deren Homologen, welche in grosser Zahl dargestellt worden sind, können übergegangen werden.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen Mono-, Di- und Trinitroprodukte.

**Nitrophenole**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>(OH): 1.2 ist gelb, mit Wasserdämpfen flüchtig, bei 45° schmelzend und bei 214° siedend; 1.3 ist farblos, bei 96° schmelzend; 1.4 ist farblos, bei 115° schmelzend.

**Dinitrophenole**, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH. α. (1.2.4) schmilzt bei 114°; β. (1.2.6) bei 64°.

**Trinitrophenol, Pikrinsäure**, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH) (1.2.4.6), entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Körper (Indigo, Perubalsam, Seide, Wolle), am leichtesten aus Phenol. Sie krystallisiert in blassgelben, glänzenden, geruchlosen und intensiv bitter schmeckenden Blättchen, ist in Wasser löslich, schmilzt bei 122° und verpufft bei raschem Erhitzen. Schwache Reduktionsmittel (Schwefelammonium) verwandeln sie in Dinitroamidophenol (Pikraminsäure), stärkere Reduktionsmittel (Zinn und Salzsäure) in Triaminophenol (Pikramin).

Pikrinsaures Kalium, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OK, ist ein in gelben Nadeln krystallisierender Körper, welcher beim Erhitzen oder durch Schlag heftig explodiert.

Die Pikrinsäure färbt Seide und Wolle gelb. Sie vereinigt sich mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu charakteristischen Verbindungen.

**Trinitroresorcin, Styphninsäure**, C<sub>6</sub>H(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>, welches ausser durch Nitrierung des Resoreins auch durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf manche Harze (Galbanum, Ammoniak-

gummi) erhalten werden kann, krystallisiert in gelben, bei  $176^{\circ}$  schmelzenden Prismen, ist in Wasser schwer löslich, verpufft bei schnellem Erhitzen und verhält sich wie eine starke zweibasische Säure. Es wird als gelber Farbstoff benutzt.

### Nitrosoderivate.

**Nitrosobenzol**,  $C_6H_5NO$ . Ausser durch Reduktion des Nitrobenzols auch durch Oxydation des Diazobenzolchlorids erhalten, schmilzt bei  $68^{\circ}$ .

p-Dinitrosobenzol,  $C_6H_4(NO)_2$ : und dessen Homologe entstehen durch Oxydation der Chinonoxime.

### Hydroxylaminderivate.

**Phenylhydroxylamin**,  $C_6H_5NHOH$ . Durch Reduktion des Nitrobenzols mittels Zinkstaub zu erhalten, bildet bei  $71^{\circ}$  schmelzende Krystalle. An der Luft oxydiert es sich leicht zu Azoxybenzol. Durch konz. Schwefelsäure wird es in p-Amidophenol übergeführt:  $C_6H_5NHOH = C_6H_4(OH)NH_2$ .

### Amine.

Die aromatischen Amine werden hauptsächlich durch Reduktion der Nitroverbindungen mittels Zink und Salzsäure, Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, oder mittels alkoholischer Lösung von Schwefelammonium dargestellt:  $R.NO_2 + 6H = R.NH_2 + 2H_2O$ .

**Anilin**,  $C_6H_5NH_2$ , zuerst durch Destillation des Indigo erhalten, wird in grossem Massstabe durch Reduktion des Nitrobenzols gewonnen und ist ein schwach gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes, bei  $184^{\circ}$  siedendes Oel von eigentümlichem Geruch, etwas schwerer als Wasser (spec. Gewicht 1,02), und bei längerem Stehen durch Einwirkung von Luft und Licht sich braun färbend. Als Base verbindet es sich mit Säuren zu Salzen, von welchen das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und oxalsäure Salz zu erwähnen sind. Es verbindet sich ferner auch mit manchen Salzen, z. B.  $ZnCl_2 \cdot 2C_6H_7N$ .

Die geringsten Spuren von Anilin werden dadurch erkannt, dass sie mit Chlorkalk eine tiefviolette Färbung, die schnell in schmutzigrot übergeht, erzeugen.

**Toluidine**,  $C_6H_4.CH_3.NH_2$ . Die drei Toluidine sieden bei  $197-199^{\circ}$ , das Paratoluidin ist fest und schmilzt bei  $45^{\circ}$ ; die sechs Xylidine,  $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ , sieden bei  $212-226^{\circ}$ .

Im Anilin (und seinen Homologen) können die beiden Aminwasserstoffatome leicht durch Alkyle und durch Säurereste ausgetauscht werden. So erhält man durch Erwärmen von Anilin mit Alkylhalogen, z. B. mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$ : **Methylanilin**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$  (bei  $190^\circ$  siedend), **Dimethylanilin**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (bei  $192^\circ$  siedend), und **Trimethylphenylammoniumsalz**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ . Man stellt die alkylierten Aniline (und deren Homologe) in grossem Massstabe her, indem man nicht Anilin und Alkylhalogen, sondern salzsaures Anilin und Alkohol miteinander in geschlossenen Gefässen erhitzt:



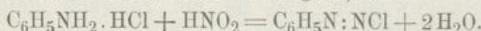
Die Alkylaniline sind dem Anilin sehr ähnliche, schwach basische Flüssigkeiten. In geschlossenen Gefässen auf  $300^\circ$  erhitzt, liefern sie, indem das Alkyl seinen Platz mit einem H des Benzolkerns austauscht, primäre Amine:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$  giebt  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  giebt  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ .

Durch diese Reaktion ist es gelungen, im Anilin nach und nach allen Wasserstoff des Benzolkerns durch Alkyle zu ersetzen.

**Aethylanilin** (Siedepunkt  $206^\circ$ ) und **Diäthylanilin** (Siedepunkt  $213^\circ$ ), **Methyl-** und **Dimethyltoluidin** werden wie **Methyl-** und **Dimethylanilin** dargestellt und gleichen diesen vollständig.

Von Wichtigkeit ist das verschiedene Verhalten der primären aromatischen Amine und der sekundären und tertiären alkylierten Derivate derselben gegen salpetrige Säure:

Die primären Amine, z. B. Anilin, Toluidin, liefern mit salpetriger Säure Diazoverbindungen, z. B.



Die sekundären Alkylaniline, z. B. Methylanilin, verhalten sich wie die sekundären Aminbasen der Fettkörper und liefern mit salpetriger Säure die Nitrosamine, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO} \end{smallmatrix}$ , welche zu Hydrazinen reduziert werden können, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_2$ .

Die tertiären Alkylaniline, z. B. Dimethylanilin, liefern mit salpetriger Säure Paranitrosoverbindungen, z. B. Nitroso-Dimethylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Es wird also H des Benzolkerns durch NO ersetzt.

Durch Einwirkung der Dibromide der Kohlenwasserstoffe auf die Amine werden entweder je 1 H des  $\text{NH}_2$  in zwei Molekülen, oder beide H in einem Molekül durch den zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest ersetzt. So entstehen durch Aethylenbromid,

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , entweder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , Aethylen-diphenyldiamin, oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Diaethylen-diphenyldiamin; durch Trimethylenbromid entsteht  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \rangle \text{CH}_2$ , Trimethylenphenylamin etc.

Durch Einwirkung der Aldehyde entstehen die Alkyli-denamine, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , Aethylidenanilin [Formaldehyd liefert das polymere Methylenanilin  $(\text{CH}_2\text{NC}_2\text{H}_5)_3$ ].

Erhitzt man die Salze des Anilins oder seiner Homologen mit Fettsäuren, so erhält man Säureamide des Anilins, Anilide, welche auch durch Einwirkung aromatischer Amine auf Säurechloride und Säureester entstehen.

**Formanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CHO}$ , durch Erhitzen von ameisen-saurem Anilin dargestellt, schmilzt bei  $46^\circ$  und siedet bei  $284^\circ$ .

**Acetanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ , *Antifebrin*, durch Erhitzen von essigsäurem Anilin dargestellt, schmilzt bei  $112^\circ$  und siedet bei  $304^\circ$ .

**Methylacetanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{COCH}_3$ , *Exalgin*, aus essig-saurem Methylanilin bereitet, schmilzt bei  $101^\circ$ .

Aus p-Nitrophenetol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , durch Reduktion darstellbares p-Aminophenetol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , liefert beim Erhitzen mit Essigsäure die Acetylverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  (Schmelzpunkt  $132^\circ$ ), welche unter der Bezeichnung **Phenacetin** in den Arzneischatz eingeführt worden ist.

**Diacetanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COCH}_3)_2$ , aus Acetanilid und Essigsäure-anhydrid bereitet, schmilzt bei  $37^\circ$ .

Durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf die Anilide entstehen die Thioanilide, z. B. Thioacetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CSCH}_3$ , (Schmelzpunkt  $75^\circ$ ).

**Phenylglycocol**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , wird durch Einwirkung von Anilin auf Chloressigsäure dargestellt. Es schmilzt bei  $127^\circ$ .

Anilide der Kohlensäure. **Carbanilid**, **Diphenylharnstoff**,  $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , (Schmelzp.  $235^\circ$ ) und **Carbanilamid**, **Phenylharnstoff**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CONH}_2$  (Schmelzp.  $144^\circ$ ), entstehen aus Anilinsulfat und Kaliumcyanat, ebenso beim Erhitzen von Anilin mit Harnstoff.

**Thiocarbanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , durch Digerieren von Anilin mit Schwefelkohlenstoff darstellbar:  $(\text{CS}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{S})$  ist ein in Blättern krystallisierender, bei  $144^\circ$  schmelzender Körper, welcher durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Alkohol den Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und Carbanilid bildet, durch trockenes Quecksilberoxyd unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Carbodiphenylimid,  $\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$  (bei  $330^\circ$  siedendes Oel) übergeführt wird, und mit konzentrierter Salzsäure erhitzt Phenylsenföhl liefert:  $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 + \text{HCl} = \text{CS} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Durch Ammoniak und Bleioxyd wird das Thiocarbanilid in Diphenylguanidin,

$C_6H_5NH.C(NH).NHC_6H_5$  (Schmelzp. 147°), durch Anilin und Bleioxyd in Triphenylguanidin,  $C_6H_5NH.C(NC_6H_5).NHC_6H_5$  (Schmelzp. 143°), übergeführt.

**Phenylisocyanat**, Carbanil,  $C_6H_5N.CO$ , entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf salzsaures Anilin und ist eine heftig riechende, bei 163° siedende Flüssigkeit, welche sich sofort mit Ammoniak, Aminbasen, Säureamiden etc. zu substituierten Harnstoffen vereinigt:  $C_6H_5NCO + NH_3 = C_6H_5NH.CO.NH_2$ .

**Phenylsenföhl**, Thiocarbanil,  $C_6H_5NCS$ , ist eine dem Senföhl ähnlich riechende, bei 222° siedende Flüssigkeit.

Wie in der Kohlensäure,  $CO(OH)_2$ , so können in den zwei-basischen Säuren, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc., die beiden OH ersetzt werden entweder durch die zwei einwertigen Radikale  $C_6H_5NH^-$  oder den zweiwertigen Rest  $C_6H_5N^-$ , z. B.  $CONHC_6H_5$ ,  $CONHC_6H_5$ , Oxanilid

(Schmelzp. 245°),  $\left. \begin{array}{l} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{array} \right\} NC_6H_5$ , Succinilid.

Den Aniliden schliessen sich an die Amidine, welche aus den Nitrilen durch Anilinsalze oder aus den Imidoäthern dargestellt werden können.

**Diphenylformamidin**,  $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5$ , zuerst durch Erhitzen von Anilin mit Chloroform erhalten, schmilzt bei 135°.

**Diphenylamin**,  $(C_6H_5)_2NH$ , durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin darstellbar, ist ein angenehm riechender, bei 54° schmelzender, bei 310° siedender Körper.

**Triphenylamin**,  $(C_6H_5)_3N$ , schmilzt bei 127°.

Von den zahlreichen kernsubstituierten Anilinen seien nur die Nitraniline erwähnt (1. 2 schmilzt bei 71°, 1. 3 bei 114°, 1. 4 bei 147°), welche durch teilweise Reduktion der drei Dinitrobenzole gewonnen werden können.

#### Diamine.

**Phenylendiamine**,  $C_6H_4(NH_2)_2$ . 1. 2 schmilzt bei 102°, siedet bei 252°; 1. 3 schmilzt bei 63°, siedet bei 287°; 1. 4 schmilzt bei 147°, siedet bei 267°.

**Tolylendiamine**,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ . Alle sechs Isomeren sind bekannt.

Die Diamine sind unzersetzt siedende, an der Luft braun werdende, feste, stark basische Verbindungen. Die o-, m- und p-Diamine können leicht voneinander unterschieden werden.

Die Orthodiamine geben sehr leicht unter Abspaltung von Wasser cyclische Kondensationsprodukte, so entstehen

1) aus den acylierten Verbindungen Amidine:  $C_6H_4 \begin{array}{l} < NH_2 \\ NH.CO'H \end{array}$

Formyl-o-phenylendiamin giebt  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{CH}$ , o-Phenyl-

nylenformamidin oder Benzimidazol;  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NHCOCH}_3 \end{matrix}$ ,

Acetyl-o-phenylendiamin giebt  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{C.CH}_3$ , Phenylenacetamidin oder Methylbenzimidazol etc. 2) Mit Aldehyden liefern sie gleichfalls Amidine, Aldehydine genannt:

$C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3 \cdot CHO$  giebt  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{N} \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{C.CH}_3$ ,

Phenylacetaldehydin. 3) Mit Dicarbonylverbindungen, welche  $R \cdot CO \cdot CO \cdot R$  zusammengesetzt sind, liefern sie die Chinoxaline, z. B. mit Glyoxal,  $HCO \cdot COH$ , Chinoxalin,

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{N:CH} \\ | \\ \text{N:CH} \end{matrix}$ , mit Oxalsäure Dioxychinoxalin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N:COH} \\ | \\ \text{N:COH} \end{matrix}$ ,

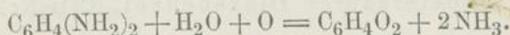
etc. 4) Durch salpetrige Säure werden sie in Azimide über-

geführt:  $C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{N}$ ,

Azimidobenzol.

Die Metadiamine liefern mit salpetriger Säure braune Farbstoffe.

Die Paradiamine werden durch Oxydationsmittel (z. B. Eisenchlorid) leicht zu Chinonen oxydiert:



Geschieht diese Oxydation bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so erhält man Farbstoffe des Thiodiphenylamins,  $(NH \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} S)$ , bei Gegenwart von aromatischen Aminen oder von Phenolen geben die Paradiamine bei der Oxydation sogen. Indamin- bzw. Indophenolfarbstoffe, in höherer Temperatur Safraninfarbstoffe (s. später).

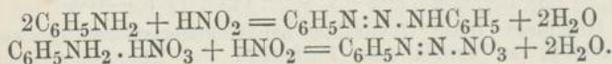
### Diazoverbindungen.

Diese für die Herstellung einer grossen Zahl von Farbstoffen gewerblich sehr wichtige Körperklasse entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Salze der aromatischen Aminbasen. Sie zeichnet sich durch ihre grosse Unbeständigkeit und demzufolge auch grosse Reaktionsfähigkeit aus. Ihre Darstellung ist, wenn es sich nicht um Reingewinnung in festem Zustande handelt, äusserst einfach.

Man setzt zu der mit Eis gekühlten, (am besten mit Salzsäure) angesäuerten wässrigen Lösung des Amins eine konzentrierte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrits:  $C_6H_5NH_2 \cdot HCl + HCl + NaNO_2 = C_6H_5N:NCl + NaCl + 2H_2O$ . Die sofort entstehende Diazoverbindung bleibt in Lösung und kann zur Gewinnung anderer Verbindungen, z. B. der Azofarbstoffe direkt verwendet werden. In festem Zustande explodieren die Diazokörper beim Erhitzen oder Daraufschlagen mit grosser Heftigkeit, beim Kochen ihrer Lösungen werden sie unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Beim Erwärmen mit Wasser tauschen sie die beiden Stickstoffatome gegen OH aus und liefern ein Phenol:  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl$ ; beim Kochen mit absolutem Alkohol tauschen sie die beiden N gegen Wasserstoff aus:  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + C_2H_6O = C_6H_6 + N_2 + HCl + C_2H_4O$ ; beim Kochen mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, besser aber mit Kupferoxydsalzen, tauschen sie die beiden N gegen Cl, Br oder J aus. Diese Reaktion lässt sich zur Darstellung einer sehr grossen Zahl von Derivaten benutzen. Man kann demnach mittels der Diazoverbindungen die Amino- bezw. die Nitroverbindungen der aromatischen Stoffe leicht in die Hydroxyl-, Chlor-, Brom-, Cyan- etc. Verbindungen überführen.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrige Säure, so entsteht zuerst Diazobenzolanilid, **Diazoamidobenzol**,  $C_6H_5N:N \cdot NHC_6H_5$ , bei weiterer Einwirkung oder bei Anwendung von salpetersaurem Anilin entsteht salpetersaures Diazobenzol,  $C_6H_5N:N \cdot NO_3$ .



Die freien Diazoverbindungen sind kaum bekannt, sie sind entweder Hydrate, z. B.  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot OH$ , oder Anhydride, aber meist wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande darstellbar. Sie verbinden sich jedoch mit Säuren und mit Basen, z. B. Diazobenzolchlorid,  $C_6H_5N_2Cl$ , Diazobenzolnitrat,  $C_6H_5N_2NO_3$ , Diazobenzolsulfat,  $C_6H_5N_2 \cdot HSO_4$ , Diazoamidobenzol,  $C_6H_5N_2 \cdot NHC_6H_5$ , Diazobenzolkalium,  $C_6H_5N_2OK$ , etc. Mit Brom liefern sie ein Perbromid,  $C_6H_5 \cdot N_2Br_3$ , welches durch Ammoniak in sogen. Imid, z. B. Diazobenzolimid,  $C_6H_5 \cdot N_3$ , der Phenylverbindung der Stickstoffwasserstoffsäure,  $N_3H$ , umgewandelt wird.

Das Diazobenzolkalium,  $C_6H_5 \cdot N=NOK$ , geht beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd sehr leicht in das isomere Isodiazobenzolkalium oder Phenylnitrosaminkalium,  $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ , über. Umgekehrt verwandelt sich dieses letztere durch Säure wieder in Diazobenzolsalz. Es scheinen im allgemeinen die beiden Isomeren  $R \cdot N=NOH$  und  $R \cdot NH \cdot NO$  nebeneinander existieren zu können,

jedoch in saurer Lösung in die erstere Form (Diazoforn), in stark alkalischer Lösung in die zweite Form (Nitrosamin) überzugehen. Es ist jedoch auch möglich, dass das Isodiazobenzolkalium nur stereoisomer dem Diazobenzolkalium ist, sodass Diazobenzolkalium  $C_6H_5.N$ , Isodiazobenzolkalium  $C_6H_5.N$  zu schreiben wäre.



Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfosäuren der Aminbasen entstehen freie Diazokörper folgender Konstitution

$C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow N=N \\ \searrow SO_2-O \end{matrix}$ , d. h. salzartige Verbindungen, bei denen das OH des Diazohydrats mit dem H der Sulfogruppe als  $H_2O$  ausgetreten ist.

Durch Oxydation wird Diazobenzol in Nitrobenzol, Azobenzol, Nitrosobenzol,  $C_6H_5NO$ , und Diazobenzolsäure,  $C_6H_5N_2O_2H$ , (bei ca.  $100^\circ$  explodierende Blätter) übergeführt.

**Diazoamidverbindungen** entstehen ausser durch Einwirkung freier salpetriger Säure auf die alkoholischen Lösungen der freien Aminbasen auch aus den Salzen der Diazoverbindungen durch Amine: 1)  $C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 = HCl + C_6H_5N_2.NHC_6H_5$ , Diazoamidobenzol; 2)  $2 C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 = 2 HCl + C_6H_5N:N > NC_6H_5$ , Disdiazamidobenzol.

**Diazoamidobenzol** bildet goldgelbe, bei  $96^\circ$  schmelzende, bei weiterem Erhitzen explodierende Blättchen.

Die Diazoamidverbindungen gehen sehr leicht durch selbst geringe Mengen von Salzen der Aminbasen in Amid-azoverbindungen über:  $C_6H_5.N_2.NHC_6H_5$  geht über in  $C_6H_5N_2.C_6H_4NH_2$ .

### Azoxyverbindungen.

**Azoxyverbindungen** entstehen durch Behandeln der Nitroverbindungen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumamalgam. Sie sind gelb oder rot gefärbt und werden durch Reduktion in Amidverbindungen übergeführt (Azoxybenzol z. B. in Amidoberzol, d. i. Anilin).

**Azoxybenzol**,  $C_6H_5.N.NC_6H_5$ , bildet gelbe, bei  $36^\circ$



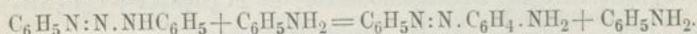
schmelzende Nadeln. o-Azoxytoluol schmilzt bei  $59^\circ$ ; m-Azoxytoluol bei  $38^\circ$ ; p-Azoxytoluol bei  $70^\circ$ .

### Azoverbindungen.

Die **Azoverbindungen** unterscheiden sich von den Diazoverbindungen dadurch, dass in ihnen die beiden Stickstoffatome mit aromatischen Radikalen verbunden sind, z. B.

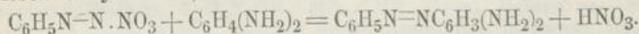
$C_6H_5N_2 \cdot C_6H_5$ , Azobenzol,  $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4OH$ , Oxyazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4NH_2$ , Amidoazobenzol,  $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4CH_3$ , Benzolazotoluol etc. Sie sind im Gegensatz zu den Diazoverbindungen sehr beständig und entstehen neben Azoxyverbindungen durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge oder von Natriumamalgam oder von Zinnchlorür und Kalilauge auf Nitroverbindungen, ferner durch Oxydation der Aminoverbindungen mit Chlorkalk, Chromsäure etc., endlich durch Oxydation der Hydrazoverbindungen, und sind gelb oder rot gefärbt, meist ohne Zersetzung destillierbar, werden durch Oxydation in Azoxyverbindungen übergeführt und liefern mit Chlor, Brom, Salpetersäure, Substitutionsprodukte.

In eigentümlicher Reaktion entstehen Azoverbindungen (wie schon erwähnt) auf Zusatz von salzsauren aromatischen Aminbasen zu Diazoamidoverbindungen. Fügt man zu einer Auflösung von Diazoamidobenzol salzsaures Anilin, so bildet sich Amidoazobenzol:

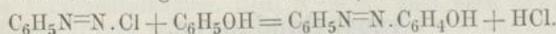


Es findet demnach die Umsetzung in der Weise statt, dass ein Wasserstoff des Benzolkerns im Anilinmolekül mit dem Atomkomplex  $NHC_6H_5$  zu Anilin sich wieder vereinigt, während der Rest  $C_6H_5N:N^-$  an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffatoms sich lagert. Das austretende Wasserstoffatom ist stets dasjenige, welches zur Amidogruppe in der Parastellung sich befindet, es können daher von den substituierten Anilinen die Ortho- und Metaderivate diese Reaktion leicht zeigen, schwerer die Paraderivate, da alsdann das bei der Reaktion am leichtesten sich beteiligende Wasserstoffatom bereits durch andere Elemente oder Radikale ausgetauscht ist.

Noch leichter entstehen Azoverbindungen beim Vermischen von Diazoverbindungen mit den Salzen der aromatischen Diaminbasen, wenn die beiden Amidogruppen in der Metastellung sich befinden (z. B. mit salzsaurem m-Phenyldiamin). Die dabei sich bildenden Diamidoazoverbindungen zeichnen sich durch intensive Färbekraft aus, werden daher vielfach als Farbstoffe benutzt und heißen Chrysoidine, z. B.



Endlich bilden sich Azoverbindungen beim Vermischen von Diazoverbindungen mit Phenolen, z. B.



Von diesen Oxyazoverbindungen sind sehr viele, namentlich die mit den Sulfosäuren der Phenole und der Amidoverbindungen dargestellten, wichtige Farbstoffe, die man mit dem Namen Azofarbstoffe zusammenfasst.

Von den ausserordentlich zahlreichen Azofarbstoffen mögen hier nur einige wenige erwähnt werden.

Amidoazobenzol, Anilingelb,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4NH_2$ , aus Diazobenzol und salzsaurem Anilin dargestellt, bildet bei  $127^{\circ}$  schmelzende gelbe Nadeln. Das Chlorhydrat (stahlblaue Krystalle) wird als Farbstoff benutzt. Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure entsteht daraus eine Disulfosäure, deren Salze als Echtgelb bezeichnet werden. Wird statt des salzsauren Anilins das salzsaure Dimethylanilin verwendet, so entsteht Dimethylamidoazobenzol,  $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ . — Aus p-Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure) und Natriumnitrit erhält man Diazobenzolsulfosäure, welche auf Zusatz von Dimethylanilin in Dimethylamidoazobenzolsulfosäure (Helianthin),  $C_6H_4SO_3H \cdot N_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ , übergeht. Das Anilin kann ersetzt werden durch ein Diamidobenzol, Triamidobenzol etc. und die durch Natriumnitrit daraus darstellbare Diazoverbindung „kombiniert“ werden mit irgend einer aromatischen Aminbase oder mit einem Phenol oder mit den Sulfosäuren oder Carbonsäuren dieser beiden Körperklassen. Hat man eine Amidoazoverbindung hergestellt, so kann in vielen Fällen dieselbe mittels Natriumnitrit wiederum diazotiert und die entstandene Diazoverbindung mit einem aromatischen Amin oder einem Phenol „kombiniert“ werden. Man erhält so die Dis-azoverbindungen, welche tiefer gefärbte und färbende Stoffe sind. Der einfachste Repräsentant der Disazofarbstoffe würde sein:  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4NH_2$ . Es ist selbstverständlich, dass bei manchen Amido-disazofarbstoffen die Diazotierung und Kombinierung sich wiederholen lässt, so dass man zu Tris-azofarbstoffen gelangt etc. Es sind viele derartige komplizierte Azoverbindungen dargestellt worden.

Azobenzol,  $C_6H_5N_2C_6H_5$ , schmilzt bei  $68^{\circ}$ , siedet bei  $293^{\circ}$ ;  
Azotoluol,  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot C_7H_7$ , o-Azotoluol schmilzt bei  $157^{\circ}$ ,  
m-Azotoluol bei  $55^{\circ}$ , p-Azotoluol bei  $143^{\circ}$ .

### Hydrazoverbindungen.

Hydrazoverbindungen,  $R \cdot NH \cdot NHR$ , entstehen durch Reduktion der Azoverbindungen mittels Natriumamalgam. Sie sind farblos, nicht ohne Zersetzung destillierbar und verwandeln sich durch Säuren, indem die beiden Benzolreste sich gegenseitig binden, in mit ihnen isomere Aminbasen des Diphenyls, z. B.  $C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

Diese Umwandlung findet jedoch nur dann statt, wenn das zur NH-Gruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom nicht durch andere Atome oder Radikale ausgetauscht ist.

### Hydrazine.

Die aromatischen Hydrazine unterscheiden sich in ähnlicher Weise von den Hydrazoverbindungen, wie die Diazokörper von den Azoverbindungen, in ihnen ist nur das eine N

mit einem aromatischen Radikal verbunden. Sie können sehr leicht durch Reduktion der Diazoverbindungen gewonnen werden. So entsteht aus dem Diazobenzolchlorid durch Zinnchlorür das salzsaure Phenylhydrazin:  $C_6H_5N:NCl + 4H = C_6H_5NH.NH_2.HCl$ , aus Diazobenzolnitrat durch saures schwefligsaures Kalium das phenylhydrazinsulfosaure Kalium,  $C_6H_5.NH.NHSO_3K$ .

**Phenylhydrazin**,  $C_6H_5NH.NH_2$ , ist ein in grossen, farblosen Prismen krystallisierender, bei  $23^{\circ}$  schmelzender, bei  $243^{\circ}$  siedender Körper. Das Chlorhydrat,  $C_6H_5N_2H_3.HCl$ , ist in Salzsäure schwer löslich.

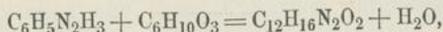
o- und p-Tolylhydrazin schmelzen bei  $59^{\circ}$  und  $61^{\circ}$ .

Die Hydrazine reduzieren alkalische Kupfersulfatlösung. Durch Oxydation werden sie in die Diazoverbindungen und deren Zersetzungsprodukte übergeführt.

Die drei an Stickstoff gebundenen H der Hydrazine können sehr leicht durch Alkyle und durch Säurereste ausgetauscht werden. Die grosse Zahl der so erhaltenen Phenylhydrazine kann hier übergangen werden. Beim Erwärmen mit Harnstoff oder durch Zusammenbringen ihrer Salze mit Kaliumcyanat liefern die Hydrazine **Semicarbazide**, z. B.  $C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$ , Phenylsemicarbazid, d. h. Harnstoffderivate, welche an Stelle eines Amins ein Hydrazin enthalten, und Carbazide, z. B.  $CO(NH.NHC_6H_5)_2$  (vergl. S. 111).

Am wichtigsten jedoch ist das Verhalten der Hydrazine gegen Aldehyde und Ketone. Wie die Aminbasen vereinigen sie sich mit allen Gliedern dieser beiden Körperklassen unter Abspaltung von Wasser, z. B.  $C_6H_5NH.NH_2 + CH_3.CHO = C_6H_5.NH.N:CH.CH_3 + H_2O$ . Da hierbei meist schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen entstehen, benutzt man die aromatischen Hydrazine zur Erkennung und Abscheidung von Verbindungen, welche eine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalten. (In gleicher Weise, häufig mit noch besserem Erfolg werden zu demselben Zwecke die Semicarbazide verwendet.) Aber nicht nur die eigentlichen Aldehyde und Ketone, sondern auch Ketonsäuren, wie die Brenztraubensäure,  $CH_3.CO.CO_2H$ , und Aldehydsäuren, wie die Glyoxylsäure,  $CHO.CO_2H$ , und die Zuckerarten,  $C_6H_{12}O_6$ , geben mit Hydrazinen derartige, Hydrazone genannte Verbindungen. Die Hydrazone der Zuckerarten gehen dann in die **Osazone**

über (vergl. S. 170). Mit Acetessigäther vereinigt sich das Phenylhydrazin zunächst zu der Verbindung  $C_{12}H_{16}N_2O_2$ :



welche beim Erwärmen unter Abspaltung von Alkohol in die Verbindung  $C_{10}H_{10}N_2O$ , Phenylmethylpyrazolon, übergeht. Letzteres liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl das Phenyl-dimethylpyrazolon,  $C_{11}H_{12}N_2O$ , welches unter dem Namen **Antipyrin** in den Arzneischatz eingeführt worden ist.

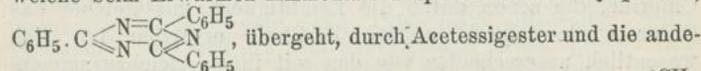
Die Konstitution des Phenylmethylpyrazolons ist  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup N=C \cdot CH_3 \\ \diagdown CO-CH_2 \end{matrix}$ , die des Antipyrins  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup N(CH_3)-C \cdot CH_3 \\ \diagdown CO-CH \end{matrix}$ . Das Antipyrin bildet bei  $113^\circ$  schmelzende Blättchen, die leicht in Wasser sich lösen.

### Cyanide.

Wie von den Fettkörpern zwei Cyanide bekannt sind, von denen das eine den Kohlenstoff des Cyans, das andere den Stickstoff desselben am Kohlenstoff des Fettkörperrestes gebunden hält, so leiten sich auch von den aromatischen Verbindungen zwei Cyanderivate her, z. B. Cyanbenzol oder Benzotrinitril,  $C_6H_5-CN$ , und Isocyanbenzol,  $C_6H_5-NC$ . Durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien werden die Cyanide in Ammoniak und aromatische Säuren, die Isocyanide in Ameisensäure und aromatische Aminbasen zersetzt, z. B.  $C_6H_5 \cdot CN + 2H_2O = C_6H_5 \cdot CO_2H + NH_3$ ;  $C_6H_5 \cdot NC + 2H_2O = C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_2O_2$  (vergl. S. 104).

**Cyanbenzol**, Benzotrinitril,  $C_6H_5CN$ , durch Destillation von Benzamid (s. später) mit Phosphorsäureanhydrid oder durch Erhitzen von Benzoësäure,  $C_6H_5COOH$ , mit Sulfoeyankalium, endlich durch Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine kochende, durch Vermischen von Kupfersulfat und Cyankalium dargestellte Kupfercyanürlösung, zu erhalten, ist eine nach bitteren Mandeln riechende, bei  $191^\circ$  siedende, farblose Flüssigkeit. Mit Alkoholen und Salzsäuregas verbindet es sich zu salzsauren Benzenylimidoäthern (Benzimidooestern), z. B.  $C_6H_5C(NH) \cdot OC_2H_5 \cdot HCl$ , mit Hydroxylamin zu Benzenylamidoxim,  $C_6H_5 \cdot C(NOH)NH_2$ .

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzimidooester erhält man **Benzamidin**,  $C_6H_5C(NH)NH_2$ , eine stark basische Substanz, welche beim Erwärmen Ammoniak abspaltet und in **Kyaphenin**,



übergeht, durch Acetessigester und die anderen  $\beta$ -Ketonsäureester in **Oxyprimidine**, z. B.  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup N=C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown N \end{matrix} \\ \diagdown N \begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix} \end{matrix}$  verwandelt wird.

**Isocyanbenzol**, Phenylcarbylamin,  $C_6H_5 \cdot NC$ , durch Digerieren von Anilin mit Chloroform unter Zusatz von Kaliumhydroxyd

dargestellt:  $C_6H_5NH_2 + CCl_3H = C_6H_5^-NC + 3HCl$ , ist eine höchst widerlich riechende, bei  $167^0$  unter teilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Ueber die Darstellung aromatischer Phosphorverbindungen sei folgendes hervorgehoben:

Durch Einwirkung von  $PCl_3$  auf Benzol in hoher Temperatur erhält man unter  $HCl$ -Abspaltung die Verbindung  $C_6H_5PCl_2$  Phosphenylchlorid, welches durch Wasser zu phosphenyliger Säure,  $C_6H_5PH_2O_2$ , zersetzt wird. Es vereinigt sich mit Chlor direkt zu Phosphenyltetrachlorid,  $C_6H_5PCl_4$ , das seinerseits durch wenig Wasser zu Phosphenyloxychlorid,  $C_6H_5POCl_2$ , durch viel Wasser zu Phosphenylsäure,  $C_6H_5PO_3H_2$ , zersetzt wird. Die Phosphenylsäure oder Phenylphosphinsäure entspricht der Methylphosphinsäure (vergl. S. 115), wie auch das Phosphenylchlorid dem Methylphosphin entspricht, nur dass der Wasserstoff desselben durch Chlor ausgetauscht ist.

Phenylphosphin,  $C_6H_5PH_2$ , ist aus dem Phosphenylchlorid mittels Jodwasserstoffgas zu erhalten.

Von Metallderivaten ist das Quecksilberphenyl,  $(C_6H_5)_2Hg$ , welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol darstellbar ist, zu erwähnen. Es ist eine bei  $120^0$  schmelzende Substanz, welche leicht das  $Hg$  gegen andere Gruppen auszutauschen vermag.

### Aromatische Alkohole, Aldehyde, Säuren.

Bisher sind nur solche Benzolderivate beschrieben worden, welche Wasserstoff des Benzolkerns durch andere Atome oder Radikale ersetzt enthalten. Von noch höherer Bedeutung sind jedoch zahlreiche Verbindungen, bei denen Wasserstoff der Seitenketten durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ausgetauscht sind. Hierbei entstehen Verbindungen, welche vollkommen die Charaktereigenschaften der entsprechenden Körperklassen der Fettkörper besitzen. So entstehen durch Eintritt von Hydroxyl für Wasserstoff in den Seitenketten aromatischer Verbindungen Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, durch den Eintritt von Chlor Chloride, die schon durch die Leichtigkeit, mit welcher das Chlor wieder durch andere Radikale ersetzbar ist, sich wesentlich unterscheiden von den mit ihnen gleichzusammengesetzten Verbindungen, welche das Chlor im Benzolkern enthalten. Selbstverständlich kann gleichzeitig Wasserstoff des Benzolkerns und Wasserstoff der Seitenketten durch irgend welche Radikale vertreten sein.

Die aromatischen Alkohole, d. h. diejenigen Verbindungen, welche an einem Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Hydroxyl enthalten, können aus ihren Chloriden dargestellt werden:  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl + H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2OH + HCl$ . Ausserdem können sie durch Reduktion der ihnen entsprechenden Aldehyde oder Ketone und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die ihnen entsprechenden Amine erhalten werden.

**Benzylalkohol**,  $C_6H_5CH_2OH$ , aus Benzylchlorid oder Benzaldehyd darstellbar, kommt frei oder als Ester in manchen ätherischen Oelen vor. Er ist eine farblose, aromatisch riechende, bei  $207^\circ$  siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird er zu Benzaldehyd (Bittermandelöl) oxydiert, durch Borsäureanhydrid in Benzyläther übergeführt:  $2C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 + H_2O$ .

Dem Benzylalkohol sind isomer die drei Cresole  $C_6H_4(OH) \cdot CH_3$  und das Anisol  $C_6H_5OCH_3$ .

Die von den drei Xylole etc. sich ableitenden Alkohole, z. B.  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2OH$  etc., können übergangen werden.

**Phenyläthylalkohole.**  $\alpha: C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3$  siedet bei  $203^\circ$ ;  $\beta: C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  bei  $219^\circ$ .

Von den verschiedenen Phenylpropylalkoholen sei nur Hydrozimtalkohol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  (Siedepunkt  $235^\circ$ ), erwähnt.

**Benzylchlorid**,  $C_6H_5CH_2Cl$ , durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol darstellbar, ist eine bei  $176^\circ$  siedende Flüssigkeit. In ihm kann das Chlor leicht durch irgend welche Radikale ausgetauscht werden. Beim Erhitzen mit Wasser geht es in Benzylalkohol, beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd,  $C_6H_5CHO$ , und Benzoësäure,  $C_6H_5CO_2H$ , über. Durch Kaliumsulfhydrat wird es in Benzylsulfhydrat,  $C_6H_5CH_2SH$  (Siedepunkt  $194^\circ$ ), durch Natrium in Dibenzyl,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (bei  $52^\circ$  schmelzend, bei  $284^\circ$  siedend), durch Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol in Diphenylmethan,  $C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_5$  (bei  $26^\circ$  schmelzend, bei  $261^\circ$  siedend), durch Ammoniak in **Benzylamin**,  $C_6H_5CH_2NH_2$  (bei  $187^\circ$  siedende, in Wasser leicht lösliche, stark basische Flüssigkeit), in **Dibenzylamin**,  $(C_6H_5CH_2)_2NH$  (bei  $300^\circ$  siedende Flüssigkeit), und in **Tribenzylamin**,  $(C_6H_5CH_2)_3N$  (bei  $91^\circ$  schmelzende Krystalle), durch Cyankalium in Benzylcyanid,  $C_6H_5CH_2CN$  (Siedepunkt  $232^\circ$ ), verwandelt. So sind aus dem Benzylchlorid in sehr grosser Zahl die verschiedenartigsten Verbindungen gewonnen worden.

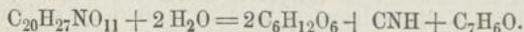
Leitet man Chlor in siedendes Toluol ein, so entsteht zunächst Benzylchlorid,  $C_6H_5CH_2Cl$ , dann **Benzalchlorid**,  $C_6H_5CHCl_2$  (Siedepunkt  $213^\circ$ ), endlich **Benzotrichlorid**,  $C_6H_5CCl_3$  (Siedepunkt  $213^\circ$ ). Alle drei werden schon durch Erhitzen mit Wasser zersetzt, und zwar liefert hierbei das Benzylchlorid den Benzyl-

alkohol, das Benzalchlorid den Benzaldehyd und das Benzotrichlorid die Benzoësäure.

Die zahlreichen aromatischen Alkohole, in denen im Benzolkern noch Wasserstoff durch Chlor, Brom, die Nitro- oder Sulfo-Gruppe ersetzt ist und die stets in mehreren Isomeren existieren, können übergangen werden.

Die aromatischen Aldehyde kommen zum Teil in der Natur entweder frei oder in leicht zersetzlichen, komplizierten Verbindungen (hauptsächlich als Glycoside) vor. Sie können ausser durch Oxydation der Alkohole und der diesen entsprechenden Chloride auch aus den Kohlenwasserstoffen durch Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , dargestellt werden. Sie sind meist angenehm riechende Flüssigkeiten, welche sich leicht zu Säuren oxydieren lassen und durch Kalilauge zu Alkoholen und Säuren zersetzt werden:  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$ . Sie verhalten sich im allgemeinen wie die Aldehyde der Fettkörper, vereinigen sich leicht mit anderen Aldehyden, mit Ketonen, Säuren, unter Austritt von Wasser, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$  (Zimtaldehyd) und werden durch Cyankalium in eigentümlicher Weise polymerisiert, z. B.  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (Benzoin).

Benzaldehyd, Bittermandelöl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  oder  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ , entsteht durch Zersetzung des in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalins,  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$ , eines Glycosids, welches durch Wasser in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl zerfällt:



Es wird durch Zersetzung des Benzalchlorids durch Schwefelsäure, oder durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Bleinitrat und Wasser dargestellt und ist eine farblose, stark lichtbrechende, nach bitteren Mandeln riechende, brennend schmeckende, bei  $180^\circ$  siedende Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisierenden Verbindungen, mit Blausäure zu dem Cyanhydrin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}\cdot\text{CN}$  (Mandelsäurenitril), geht durch oxydierende Mittel in Benzoësäure, durch Reduktionsmittel in Benzylalkohol über, durch Schwefelwasserstoff in geschwefelten Benzaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$  etc. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Benzalchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ , verwandelt.

Durch Hydroxylamin wird es in ein bei  $35^\circ$  schmelzendes  $\alpha$ -Benzaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\cdot\text{NOH}$ , übergeführt, welches durch Säuren in bei  $125^\circ$  schmelzendes  $\beta$ -Benzaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOH}$ , umgewandelt wird.

Lässt man Benzaldehyd mit Cyankalium vermischt einige Zeit stehen, so verwandelt es sich in **Benzoin**,  $C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , welches in farblosen und geruchlosen, bei  $137^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisiert und durch Oxydation in **Benzil**,  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Dibenzoyl) (bei  $90^\circ$  schmelzende gelbe Prismen) übergeführt wird, das seinerseits durch alkoholische Kalilösung in Benzilsäure,  $C_{14}H_{12}O_3 = (C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ , übergeht.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure geht das Bittermandelöl in sein Pinakon S. 121),  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , über. Dasselbe bildet sich in zwei Modifikationen: **Hydrobenzoin** (bei  $124^\circ$  schmelzend) und **Isohydrobenzoin** (bei  $119^\circ$  schmelzend), weil in ihm zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind.

Durch Ammoniak wird das Bittermandelöl in **Hydrobenzamid**,  $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N_2$  (bei  $110^\circ$  schmelzende Octaëder) übergeführt, welches beim Kochen mit Alkalien in das isomere

stark basische **Amarin**,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C \cdot C_6H_5$  (bei  $113^\circ$  schmelzende Prismen) und bei der Destillation oder durch Oxydation in **Lophin**  $C_{21}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} NH \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C \cdot C_6H_5$  (bei  $270^\circ$  schmelzende Nadeln) übergeht.

Das Bittermandelöl vereinigt sich mit Blausäure zu dem Nitril der Phenylglycolsäure oder Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ , welches durch Ammoniak leicht in das Nitril der Phenylamidoessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$  übergeht. Beide Nitrile können durch Salzsäure in Phenylglycolsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , bez. Phenylamidoessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ , übergeführt werden.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl entsteht durch Aneinanderlagerung zweier von Sauerstoff befreiter Molekülreste das **Stilben** (Diphenyläthylen),  $C_{14}H_{12} = C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot C_6H_5$ , (bei  $120^\circ$  schmelzende Blättchen).

**Nitrobenzaldehyde**,  $C_6H_4NO_2 \cdot CHO$ . Die Orthoverbindung, am besten durch Oxydation der o-Nitrozimtsäure zu erhalten, bildet bei  $46^\circ$  schmelzende Nadeln. Bei Gegenwart von Natronlauge vereinigt sie sich mit Aceton zunächst zu  $C_6H_4NO_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , das aber sofort unter Abspaltung von Essigsäure in Indigblau übergeht. Die Metaverbindung entsteht bei direkter Nitrierung des Benzaldehyds und schmilzt bei  $58^\circ$ . Die Paraverbindung wird durch Kochen von p-Nitrobenzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat erhalten und schmilzt bei  $106^\circ$ .

Durch Reduktion erhält man aus den drei Nitrobenzaldehyden die entsprechenden **Amidobenzaldehyde**,  $C_6H_4NH_2 \cdot CHO$ . Die Orthoverbindung, bei  $40^\circ$  schmelzende Blättchen, zeichnet sich dadurch aus, dass ihre mit Aldehyden, Ketonen und Säuren entstehenden Kondensationsprodukte unter Wasserabspaltung sich in

Chinolinderivate verwandeln. So bildet sich mit Acetaldehyd zunächst  $C_6H_4NH_2 \cdot CH=CH \cdot CHO$ , welches sofort in  $H_2O$  und  $C_6H_4 \begin{matrix} /CH=CH \\ \backslash N=CH \end{matrix}$ , Chinolin, sich umsetzt.

Von den sehr zahlreichen homologen Aldehyden sei nur noch erwähnt:

Isopropylbenzaldehyd, **Cuminol**,  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ , im Römisch Kümmelöl (*Cuminum cyminum*) und im Oel des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) vorkommend, siedet bei  $235^\circ$ .

Den aromatischen Aldehyden entsprechen die Oxydationsprodukte der sekundären aromatischen Alkohole, die **Ketone**, deren wichtigstes das Phenylmethylketon oder Acetophenon,  $C_6H_5 \cdot COCH_3$ , ist. Sie entstehen ausser durch die früher (S. 57) beschriebenen Reaktionen namentlich durch Einwirkung von Säurechloriden auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:  $C_6H_6 + CH_3COCl = HCl + C_6H_5 \cdot COCH_3$ . Ketone mit zwei Benzolresten entstehen auch, wenn eine Säure und ein Kohlenwasserstoff, die beide der aromatischen Reihe angehören, mit Phosphorsäureanhydrid, welches Wasser entziehend wirkt, erhitzt werden:  $C_6H_5COOH + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O$ .

**Acetophenon**,  $C_6H_5COCH_3$ , krystallisiert in grossen Blättern, schmilzt bei  $20^\circ$ , siedet bei  $202^\circ$  und liefert mit Hydroxylamin bei  $59^\circ$  schmelzendes Acetophenonoxim,  $C_6H_5 \cdot C(NO)H \cdot CH_3$ .

**Diphenylketon**, **Benzophenon**,  $C_{13}H_{10}O$ , ist ein in Prismen krystallisierender, bei  $49^\circ$  schmelzender und bei  $295^\circ$  siedender Körper, der durch rauchende Salpetersäure in Dinitrobenzophenon, durch naszierenden Wasserstoff in einen sekundären Alkohol, Benzhydrol,  $(C_6H_5)_2 \cdot CHOH$ , verwandelt wird.

Die aromatischen **Säuren** entstehen bei der Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe und aller Benzolderivate, welche Seitenketten enthalten. Wie bereits (S. 190) erwähnt, wird bei der Oxydation jede Seitenkette schliesslich in Carboxyl,  $COOH$ , übergeführt, so dass z. B.  $C_6H_5CH_3$  (Toluol) und  $C_6H_5 \cdot C_3H_7$  (Propylbenzol) dieselbe Monocarbonsäure,  $C_6H_5COOH$ , (Benzoësäure) liefern, während die drei dem Propylbenzol isomeren Methyläthylbenzole ( $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$ ) die drei entsprechenden Dicarbonsäuren,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , und die drei ebenso zusammengesetzten Trimethylbenzole,  $C_6H_3(CH_3)_3$ , die drei Tricarbonsäuren,  $C_6H_3(CO_2H)_3$ , liefern. Ausserdem können diese Säuren nach den verschiedenen

(S. 70 u. f.) erwähnten Methoden gewonnen werden. Sie kommen vielfach frei oder als Ester in vielen Harzen, Balsamen u. s. w. vor. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass, wenn mehrere Seitenketten am Benzol sich befinden, bei der Oxydation nicht sämtliche gleichzeitig zu Carboxyl oxydiert werden, sondern dass eine Seitenkette nach der anderen in Carboxyl übergeführt werden kann.

Die in den aromatischen Säuren noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolkerns sind meist sehr leicht des Austausches durch Chlor, Brom, Jod, die Nitrogruppe, die Sulfogruppe u. s. w. fähig.

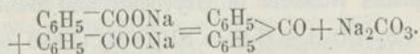
**Benzoessäure**,  $C_6H_5COOH$ , kommt im Benzoëharz, im Peru- und Tolubalsam, im Drachenblut vor und entsteht bei der Oxydation aller Benzolderivate, welche an Stelle eines H des Benzols eine Seitenkette enthalten.

Sie wird gewöhnlich entweder durch Erhitzen des Benzoëharzes dargestellt, wobei sie sublimiert (Darstellungsweise der officinellen Benzoessäure), oder durch Zersetzung der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure (s. S. 222), welche beim Kochen mit Säuren in Glycocoll und Benzoessäure zerfällt, oder endlich durch Erhitzen von Benzotrichlorid,  $C_6H_5.CCl_3$ , mit Wasser.

Sie bildet farblose, dünne, glänzende Blättchen von schwach aromatischem Geruch und saurem Geschmack, schmilzt bei  $120^0$ , siedet bei  $249^0$ , sublimiert jedoch schon unterhalb  $100^0$  und ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich.

Sie ist eine einbasische Säure, bildet mit Basen meist in Wasser leicht lösliche Salze. Wird ein benzoësaures Salz mit überschüssigem Alkali der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht Benzol und ein kohlen-saures Salz,  $C_6H_5.COONa + NaHO = C_6H_6 + Na_2CO_3$ .

Wird hingegen ein benzoësaures Salz für sich der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht Diphenylketon (wie aus einem essig-sauren Salz Aceton entsteht):



Die Ester der Benzoessäure entstehen durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in irgend einem Alkohol. Ester mit Phenolen werden durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Phenole oder von Phosphorchlorid auf ein Gemisch von Säure und Phenol erhalten.

Der Methylester siedet bei 199°; die Aethylester bei 213°, der Phenolester,  $C_6H_5.COOC_6H_5$ , schmilzt bei 66°.

Durch Erwärmen von Benzoësäure mit Phosphorpentachlorid entsteht

**Benzoylchlorid**,  $C_6H_5COCl$ . Farblose, heftig riechende, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 199° siedet und mit Wasser allmählich zu Benzoësäure und Salzsäure sich zersetzt.

Es tauscht sein Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen leicht aus, so liefert es mit Kaliumjodid Benzoyljodid,  $C_6H_5^-COJ$ ; mit Kaliumcyanid Benzoylcyanid,  $C_6H_5^-COCN$ .

Mit benzoësaurem Natrium erzeugt Benzoylchlorid Benzoësäureanhydrid,  $(C_6H_5.CO)_2O$ , farblose prismatische Krystalle, welche bei 42° schmelzen, bei 350° siedend und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Vermischt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natrium mit dem Natriumsalz einer anderen organischen Säure, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B. mit essigsäurem Natrium: Benzoylessigsäureanhydrid,  $C_6H_5.CO.O.CO.CH_3$ .

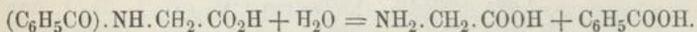
Durch Ammoniak und Aminbasen werden aus Benzoylchlorid oder Benzoësäureestern Benzamid und benzoylierte Aminverbindungen gewonnen.

**Benzamid**,  $C_6H_5CONH_2$ , schmilzt bei 130°, siedet bei 288°.

**Dibenzamid**,  $(C_6H_5CO)_2NH$ , schmilzt bei 148°, **Tribenzamid** bei 202°.

**Benzanilid**,  $C_6H_5CO.NHC_6H_5$ , aus Benzoylchlorid und Anilin darstellbar, schmilzt bei 163°.

**Hippursäure**, **Benzoylglycocoll**,  $C_6H_5CO.NHCH_2CO_2H$ , kommt in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser vor, daher der Name (ἵππος Pferd, οὐρον Harn). Benzoësäure und Zimtsäure gehen im Tierkörper vollständig in Hippursäure über. Sie krystallisiert in dicken Nadeln, schmilzt bei 187°, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ist schwer löslich in Wasser, bildet aber leicht lösliche Salze. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycocoll und Benzoësäure:



Sie kann auch aus Benzoylchlorid und Glycocoll dargestellt werden:  $C_6H_5COCl + NH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_5CO.NHCH_2.CO_2H + HCl$ .

Durch salpetrige Säure wird NH durch O ersetzt, es entsteht Benzoylglycolsäure,  $C_6H_5CO.O.CH_2CO_2H$  oder  $C_6H_5O_4$ , also Glycolsäure, in welcher der alkoholische Wasserstoff durch Benzol vertreten ist. Hippursäureester,  $C_6H_5CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ ,

(Schmelzpunkt  $60^{\circ}$ ) und aus diesem Hippuramid,  $C_6H_5CO.NHCH_2.CONH_2$ , das Hippurhydrazin,  $C_6H_5.CONH.CH_2.CONHNH_2$ , etc. sind ebenfalls leicht darstellbar.

Von den im Benzolkern halogenisierten Benzoësäuren seien erwähnt die drei **Fluorbenzoësäuren**, welche bei  $117^{\circ}$ ,  $123^{\circ}$ ,  $182^{\circ}$  schmelzen, die drei **Chlorbenzoësäuren**, welche bei  $137^{\circ}$ ,  $152^{\circ}$ ,  $237^{\circ}$  schmelzen, die drei **Brombenzoësäuren** (Schmelzpunkt  $150^{\circ}$ ,  $155^{\circ}$ ,  $251^{\circ}$ ) und die drei **Jodbenzoësäuren** (Schmelzpunkt  $162^{\circ}$ ,  $187^{\circ}$ ,  $265^{\circ}$ ).

**Nitrobenzoësäuren**,  $C_6H_4(NO_2)CO_2H$ . Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzoësäure entsteht hauptsächlich die **Meta**nitrobenzoësäure, die anderen beiden in untergeordneter Menge. Die **Meta**verbindung schmilzt bei  $141^{\circ}$ ; die **Ortho**verbindung, am besten durch Oxydation des **Ortho**nitrotoluols zu erhalten, schmilzt bei  $147^{\circ}$ ; die **Para**verbindung, durch Oxydation des **p**-Nitrotoluols zu erhalten, schmilzt bei  $238^{\circ}$ .

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, gehen die Nitrobenzoësäuren über in **Azoxybenzoësäuren**,  $C_6H_4(CO_2H).N_2O.C_6H_4(CO_2H)$ . Natriumamalgam verwandelt die Nitrobenzoësäuren in **Azobenzoësäuren**,  $C_6H_4(CO_2H).N_2.C_6H_4(CO_2H)$ , welche durch weitere Reduktionsmittel in **Hydrazobenzoësäuren**,  $C_6H_4(CO_2H).NH.NH.C_6H_4(CO_2H)$ , übergehen, die durch Silberoxyd wieder in die **Azo**verbindungen übergeführt werden können.

**Amidobenzoësäuren**,  $C_6H_4(NH_2)CO_2H$ . Durch Reduktion der Nitrobenzoësäuren zu erhalten, besitzen sowohl basischen als auch sauren Charakter und vereinigen sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen zu Salzen.

**Ortho**amidobenzoësäure, **Anthranilsäure**, entsteht auch durch Erhitzen von Indigblau mit Kaliumhydroxyd und Braunstein, krystallisiert in glänzenden, gelblichen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schmilzt bei  $144^{\circ}$  und sublimiert unzersetzt. Rasch erhitzt, zerfällt sie zu Anilin und Kohlensäure:  $C_6H_4(NH_2)CO_2H = C_6H_5NH_2 + CO_2$ . Auch ihr

inneres Anhydrid, Anthranil,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown CO \end{matrix}$  (bei ca.  $215^{\circ}$  siedendes Oel), ist bekannt. Ihr Methylester kommt im Neroliöl vor.

**Metamidobenzoësäure** schmilzt bei  $173^{\circ}$ . **Paramidobenzoësäure** oder **Amidodracylsäure** schmilzt bei  $186^{\circ}$ .

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure werden die Amidobenzoësäuren in **Diazoverbindungen** übergeführt.

Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid geben **m-Sulfo**benzoësäure,  $C_6H_4.SO_3H.CO_2H$ , zerfliessliche, leicht zersetzbare Verbindung, welche zweibasisch ist und zwei Reihen von Salzen bildet, von denen das schön krystallisierende saure Bariumsalz erwähnenswert ist. Alle drei Sulfobenzoësäuren werden durch

Oxydation der drei Toluolsulfosäuren erhalten. In ihnen können ein oder beide OH gegen Cl ausgetauscht und  $C_6H_4 \begin{cases} SO_2OH \\ COCl \end{cases}$ , Sulfobenzoylchlorid, und  $C_6H_4 \begin{cases} SO_2Cl \\ COCl \end{cases}$ , Sulfobenzoylbichlorid, erhalten werden, welche ihrerseits mit Ammoniak das Cl gegen  $NH_2$  wiederum austauschen:  $C_6H_4 \begin{cases} SO_2OH \\ CONH_2 \end{cases}$ , Sulfobenzaminsäure, und  $C_6H_4 \begin{cases} SO_2NH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$ , Sulfobenzamid.

Aus der Orthosulfobenzoësäure erhält man nur schwierig die Sulfobenzaminsäure, weil diese schon bei schwachem Erwärmen Wasser abspaltet und in  $C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \quad O \end{matrix} NH$ , Benzoësulfinid, übergeht. Das Benzoësulfinid ist eine intensiv süß schmeckende, bei  $220^\circ$  schmelzende Substanz, welche unter dem Namen **Saccharin**\*) in den Handel kommt. Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkalien, in Alkohol und Aether löslich.

Von Homologen der Benzoësäure seien erwähnt die drei

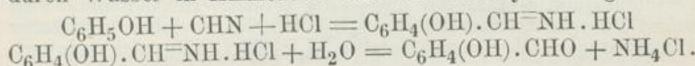
**Toluylsäuren**,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ , durch gemässigte Oxydation der drei Xylole zu gewinnen (Schmelzpunkt  $102^\circ$ ,  $110^\circ$ ,  $180^\circ$ ), und die **Phenyllessigsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Schmelzpunkt  $76^\circ$ ), durch Verseifung des Benzylcyanids,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ , darstellbar. An diese reiht sich an die Phenylglycolsäure oder **Mandelsäure**,  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO_2H$ , bei  $115^\circ$  schmelzend, welche durch Vereinigung von Benzaldehyd und Blausäure zu  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CN$  und Zersetzen dieses Cyanhydrins mit Salzsäure dargestellt, und durch Oxydation in bei  $66^\circ$  schmelzende **Phenylglyoxylsäure**,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ , übergeführt wird.

**Phenylpropionsäuren**: 1) Hydratropasäure,  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CO_2H \end{matrix}$  bei  $265^\circ$  siedende Flüssigkeit, 2) Hydrozimtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , bei  $47^\circ$  schmelzend; beide durch Reduktion (aus der Atropasäure bezw. Zimtsäure) darstellbar. An die Phenylpropionsäure reiht sich an die **Benzoylessigsäure**,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , deren Ester durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf ein Gemisch von Benzoësäureester und Essigester entsteht und in gleicher Weise wie Acetessigester zu den verschiedensten Synthesen Verwendung gefunden hat.

Von grosser Wichtigkeit ist eine Anzahl von aromatischen Alkoholen, Aldehyden und Säuren, welche gleichzeitig im Benzolkern Hydroxyl enthalten, also auch Phenole sind: z. B.  $C_6H_4(OH) \cdot CH_2OH$  Oxybenzylalkohol,  $C_6H_4(OH) \cdot CHO$  Oxybenzaldehyd,  $C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$  Oxybenzoësäure. Sie kommen

\*) Mit dem Namen „Saccharin“ war bereits früher eine ganz andere aus Zucker erhaltene Verbindung der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$  belegt worden (vergl. S. 175).

zum Teil in der Natur vor und können auf mannigfache Weise dargestellt werden: 1) aus den aromatischen Alkoholen, Aldehyden oder Säuren durch Ueberführung in die Nitroderivate, welche durch Reduktion in die Amidoderivate verwandelt werden. Diese können dann durch salpetrige Säure in die Diazoverbindungen und letztere durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die Hydroxylverbindungen übergeführt werden; 2) können sie aus den betreffenden Phenolen dargestellt werden, und zwar die Alkohole durch Einwirkung von Formaldehyd und Natronlauge auf die Phenole: z. B.  $C_6H_5OH + CH_2O = C_6H_4(OH).CH_2OH$ ; die Aldehyde durch Einwirkung von nascierender Ameisensäure, d. h. entweder von Chloroform auf eine mit 4 Mol. Alkali versetzte Lösung eines Phenols:  $C_6H_5OH + 4NaOH + CHCl_3 = C_6H_4(ONa).CHO + 3NaCl + 3H_2O$ , oder durch Einwirkung von Salzsäure auf eine mit Blausäure versetzte Lösung eines Phenols. Hierbei bildet sich zunächst das salzsaure Imin des Aldehyds, welches leicht durch Wasser in Ammoniak und den Aldehyd zerlegt wird:



Diese Reaktion verläuft bei den einwertigen Phenolen am besten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, bei mehrwertigen Phenolen bei Gegenwart von Chlorzink.

Die Säuren endlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Kalium- oder Natriumsalz eines Phenols oder von Kaliumbicarbonat auf ein Phenol:  $C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4OH.CO_2Na$ .

Bei diesen Reaktionen entstehen nur Verbindungen, welche die Seitenkette in Ortho- und Parastellung zum Hydroxyl enthalten.

**Orthooxybenzylalkohol, Salicylalkohol, Saligenin,  $C_7H_9O_2$**   
 $= C_6H_4(OH).CH_2OH$ , entsteht auch durch Fermente aus dem Salicin, einem in der Weidenrinde vorkommenden Glycosid,  $C_{13}H_{18}O_7$ ;  $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_9O_2$ .

Es krystallisiert in bei  $82^{\circ}$  schmelzenden Tafeln, ist schwer löslich in Wasser, wird durch Eisenchlorid blau gefärbt und geht durch Oxydation in Salicylaldehyd und Salicylsäure über. Durch verdünnte Säuren wird es in ein Harz, Saliretin,  $C_{14}H_{14}O_3$ , verwandelt.

**Salicylaldehyd,  $C_7H_6O_2 = C_6H_4(OH).CHO$** , kommt in der *Spiraea ulmaria* vor, entsteht aus dem Salicin durch

Oxydationsmittel und neben Paroxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung.

Es ist eine nach Bittermandelöl riechende, bei  $196^{\circ}$  siedende, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche schwach saure Eigenschaften besitzt, doch als Aldehyd sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet, Eisenchlorid violettrot färbt und durch Chlor, Brom und Salpetersäure in Substitutionsprodukte verwandelt wird. Die salicylige Säure ist der Benzoesäure isomer.

Salicylsäure,  $C_7H_6O_3$ , bildet als Methyläther den Hauptbestandteil des Wintergreenöls (Oel aus *Gaultheria procumbens*). Sie entsteht durch Schmelzen von Salicin oder Cumarin mit Kaliumhydroxyd, ferner aus Orthoamidobenzoësäure (Anthranihsäure) durch salpetrige Säure, dann durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium.

1) Trockenes Phenolnatrium,  $C_6H_5ONa$  (aus Phenol und Natriumhydroxyd dargestellt), wird im Kohlensäurestrom auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Dabei wird zu gleicher Zeit die Hälfte des Phenols regeneriert:  $2C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)CO_2Na + C_6H_5OH$ .

2) Phenolnatrium wird mit Kohlensäure gesättigt und im verschlossenen Gefäß auf  $120-140^{\circ}$  erhitzt. Hierbei bildet sich zuerst Phenylnatriumcarbonat,  $C_6H_5O.COONa$ , welches in höherer Temperatur in salicylsaures Natrium,  $C_6H_4OH.CO_2Na$ , sich umlagert.

Die Salicylsäure krystallisiert in langen Nadeln oder Prismen, welche bei  $156^{\circ}$  schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren, bei raschem Erhitzen in Phenol und Kohlensäure zerfallen. Sie löst sich in 400 Teilen kalten, in 12 Teilen heißen Wassers, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Auch in verdünntester Lösung giebt sie mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Sie wirkt stark antiseptisch.

Sie ist eine einbasische Säure, vermag aber auch mit zwei Äquivalenten einer Basis sich zu vereinigen, weil sie gleichzeitig Säure und Phenol ist. So giebt sie beim Neutralisieren mit Natriumcarbonat das salicylsaure Natrium,  $C_6H_4OH.CO_2Na$ , welches sich mit Natriumhydroxyd zu dem Dinatriumsalicylat,  $C_6H_4ONa.CO_2Na$ , verbindet. Die einbasischen Salze sind fast sämtlich in Wasser löslich, die zweibasischen meist unlöslich.

Die Ester der Salicylsäure können leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung von Salicylsäure in dem betreffenden Alkohol dargestellt werden. Der Methyl ester,  $C_6H_4OH.CO_2CH_3$ , ein bei  $224^{\circ}$  siedendes, angenehm riechendes Oel, ist der Hauptbestandteil des Gaultheriaöls. Mit Phenolen vereinigt sich die Salicylsäure zu esterartigen Verbindungen, wenn man äquivalente Mengen beider Stoffe mit Phosphoroxychlorid erwärmt. So wird der Salicylsäure-Phenolester,  $C_6H_4OH.CO_2C_6H_5$ , unter dem Namen Salol (bei  $42^{\circ}$  schmelzend) als starkes Desinfiziums zu Arzneizwecken verwendet. In gleicher Weise wird der aus Salicylsäure

und  $\beta$ -Naphthol (s. später) darstellbare Salicylsäure- $\beta$ -Naphthol-ester,  $C_6H_4.OH.CO_2C_{10}H_7$ , unter dem Namen Betol benutzt.

**Metaoxybenzylalkohol**,  $C_6H_4OH.CH_2OH$ , durch Reduktion seines Aldehyds erhalten, schmilzt bei  $67^\circ$ . **Metaoxybenzaldehyd**,  $C_6H_4OH.CHO$ , aus Metamidobenzaldehyd dargestellt, schmilzt bei  $104^\circ$  und siedet bei  $240^\circ$ . **Metaoxybenzoesäure**,  $C_6H_4OH.CO_2H$ , aus m-Amidobenzoësäure dargestellt, bildet bei  $200^\circ$  schmelzende, in Wasser wenig lösliche Krystalle. Ihre Salze geben mit Eisenchlorid keine Färbung.

**Paroxybenzylalkohol**,  $C_6H_4OH.CH_2OH$ , durch Reduktion aus seinem Aldehyd dargestellt, schmilzt bei  $110^\circ$ .

**Paroxybenzaldehyd**,  $C_6H_4.OH.CHO$ , entsteht neben Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol und wird von diesem dadurch getrennt, dass man die angesäuerte Flüssigkeit mit Wasser destilliert, wobei Salicylaldehyd mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, während Paroxybenzaldehyd zurückbleibt und beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisiert. Er bildet bei  $115$ – $116^\circ$  schmelzende Nadeln, ist schwer in Wasser löslich und färbt Eisenchlorid schmutzig violett.

**Paroxybenzoesäure**,  $C_6H_4.OH.CO_2H$ , kann aus p-Amidobenzoësäure und durch Erhitzen von Phenolkalium im Kohlenäurestrom auf  $200$ – $210^\circ$  dargestellt werden. Sie schmilzt bei  $210^\circ$ .

Die Methyläther des Paroxybenzylalkohols, Paroxybenzaldehyds und der Paroxybenzoesäure werden aus dem Anisöl dargestellt und haben die Namen Anisalkohol,  $C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$ , Anisaldehyd,  $C_6H_4(OCH_3).CHO$ , und Anissäure,  $C_6H_4(OCH_3).CO_2H$ .

**Anisalkohol**,  $C_6H_4.OCH_3.CH_2OH$ , aus dem Anisaldehyd mittels Natriumamalgam darstellbar, bildet farblose Nadeln, die bei  $25^\circ$  schmelzen und bei  $258^\circ$  sieden.

**Anisaldehyd**,  $C_6H_4(OCH_3)CHO = C_8H_8O_2$ , wird aus dem Anisöl und Fenchelöl durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist eine farblose, bei  $248^\circ$  siedende Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, die mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisierende Verbindungen liefert und leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, in Anissäure übergeht.

**Anissäure**,  $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$ , wird aus dem Anisaldehyd oder direkt aus dem Anisöl dargestellt, ist auch durch Methylierung der Paroxybenzoesäure erzeugt worden und bildet farblose, bei  $185^\circ$  schmelzende Nadeln.

Von den Homologen der Phenolcarbonsäuren seien nur erwähnt die drei **Phenollessigsäuren**,  $C_6H_4OH.CH_2CO_2H$ , und die **Phenolpropionsäuren**,  $C_6H_4(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ . Von der Paraphenolpropionsäure leitet sich ab die Phenolamidopropionsäure oder Tyrosin.

**Tyrosin**,  $C_6H_4OH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$ , ist ein Zersetzungsprodukt der Eiweissstoffe und findet sich daher in fauligen tierischen Flüssigkeiten, in faulem Käse etc. Es bildet ein weisses, krystallinisches, bei  $235^{\circ}$  schmelzendes Pulver, das in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich ist. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen. Daher löst es sich in Alkalien und verdünnten Säuren leicht auf.

Vom Brenzcatechin,  $C_6H_4(OH)_2$  (1. 2), leitet sich her

**Protocatechualdehyd**,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CHO$  (1. 3. 4,  $CHO = 1$ ), welcher bei  $153^{\circ}$  schmilzt und durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Chloroform und Natronlauge darstellbar ist. Sein

Monomethyläther ist das **Vanillin**,  $C_6H_3(OH) \cdot (OCH_3) \cdot CHO$ , der Riechstoff der Vanille, darstellbar durch Oxydation des Isoeugenols und bei  $80^{\circ}$  schmelzende Nadeln bildend.

Der Methylenäther des Protocatechualdehyds ist das **Piperonal**,  $CH_2 \langle \overset{O}{\parallel} \rangle C_6H_3 \cdot CHO$ , durch Oxydation der Piperinsäure zu erhalten, bei  $37^{\circ}$  schmelzende, angenehm riechende Krystalle.

**Protocatechusäure**,  $C_6H_3(OH)_2CO_2H$ , die Carbonsäure des Brenzcatechins, ist das Zersetzungsprodukt vieler Gerbsäuren (z. B. des Kino), krystallisiert mit  $1 H_2O$ , schmilzt wasserfrei bei  $199^{\circ}$  und zerfällt dabei in Kohlensäure und Brenzcatechin.

In gleicher Weise wie vom Brenzcatechin sind vom Resorcin die drei möglichen Resorcin-carbonsäuren (1. 3. 5 schmilzt bei  $233^{\circ}$ , 1. 2. 4 bei  $213^{\circ}$ , 1. 2. 6 bei  $150^{\circ}$ ), vom Hydrochinon die einzige theoretisch mögliche Carbonsäure **Gentisinsäure** (bei  $200^{\circ}$  schmelzend) dargestellt worden. Endlich ist zu erwähnen die vom Pyrogallol  $C_6H_3(OH)_3$  (1. 2. 3) sich herleitende

**Gallussäure**,  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H$ . Sie entsteht aus der Gerbsäure oder Digallussäure, krystallisiert mit einem  $H_2O$  in feinen glänzenden farblosen Nadeln, die bei  $100^{\circ}$  das Krystallwasser verlieren und bei  $200^{\circ}$  schmelzen, besitzt schwach säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack und giebt mit Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue Färbung, fällt aber nicht Leimlösung. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Sie ist eine einbasische Säure, kann aber alle vier Hydroxylwasserstoffe gegen Metalle austauschen. Durch Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallol,  $C_6H_3(OH)_3$ .

Ihre Salze ziehen aus der Luft Sauerstoff an, um sich höher zu oxydieren, aus Silber- und Goldsalzen werden sofort die Metalle durch sie ausgeschieden (deshalb verwendet man sie in der Photographie).

**Digallussäure, Gerbsäure, Tannin,**  $C_{14}H_{10}O_9 = C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$ , ist in den Galläpfeln, dem Sumach und vielen anderen Pflanzen enthalten und wird durch Ausziehen der Galläpfel mit weingeisthaltigem Aether dargestellt. Sie ist amorph, leicht löslich in Wasser und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blauschwarze Fällung. Aus ihrer Lösung wird sie durch Leimlösung, durch Brechweinstein, namentlich aber durch tierische Haut, welche dadurch in Leder verwandelt wird, gefällt.

Ihr ähnlich sind die Gerbsäuren, welche in der Eichenrinde, in der Chinarinde, im Catechu, in der Farnwurzel, der Tormentillwurzel, im Gelbholz, in den Kaffeebohnen etc. enthalten sind. Dieselben sind jedoch teilweise noch nicht genauer untersucht.

Von mehrwertigen aromatischen Alkoholen etc. sind hervorzuheben: **Xylylenalkohole**,  $C_6H_4(CH_2OH)_2$ , aus den durch Einwirkung von Brom auf die drei Xylole im Sonnenlicht entstehenden Xylylenbromiden darstellbar (1. 2 schmilzt bei  $62^\circ$ , 1. 3 bei  $46^\circ$ , 1. 4 bei  $112^\circ$ ), die **Phtalaldehyde**,  $C_6H_4(CHO)_2$ , aus den entsprechenden Tetrachloriden darstellbar; die Alkoholsäuren,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CH_2OH \\ <CO_2H \end{smallmatrix}$ , von denen die Orthoverbindung beim Erhitzen in das Lakton (**Phtalid**)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CH_2 \\ <CO \end{smallmatrix} > O$ , durch Ammoniak in das **Phtalimidin**,  $C_6H_2 \begin{smallmatrix} <CH_2 \\ <CO \end{smallmatrix} > NH$ , übergeht, die **o-Phtalaldehydsäure**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CHO \\ <CO_2H \end{smallmatrix}$ , und die Dicarbonsäuren.

**Phtalsäure**,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , (Orthoverbindung) wird aus Naphtalin,  $C_{10}H_8$  (siehe später), durch Oxydation mittels Salpetersäure oder Schwefelsäure und Quecksilberoxyd dargestellt, krystallisiert in glänzenden Blättchen, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen bei  $213^\circ$  und zerfällt dabei in Wasser und Phtalsäureanhydrid,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \{CO \\ \}CO \end{smallmatrix} > O$ , welches lange, glänzende Nadeln bildet, bei  $128^\circ$  schmilzt und bei  $284^\circ$  siedet.

Bei der Oxydation des Naphtalins entsteht zunächst **Phtalonsäure**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CO \cdot CO_2H \\ <CO_2H \end{smallmatrix}$  (Schmelzpunkt  $144^\circ$ ), welche durch weitere Oxydation in Phtalsäure übergeht.

**Isophtalsäure**,  $C_6H_4(CO_2H)_2$  (Metaverbindung), wird durch Oxydation des im Steinkohlenteer enthaltenen Xylols dargestellt und krystallisiert in feinen Nadeln, welche oberhalb  $300^\circ$  schmelzen und in Wasser schwer löslich sind.

Terephtalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$  (Paraverbindung), wird neben der Isophtalsäure bei der Oxydation des im Steinkohlenteer enthaltenen Xylols erhalten und bildet ein amorphes Pulver, dass in hoher Temperatur ohne zu schmelzen sublimiert.

Die drei Tricarbonsäuren,  $C_6H_3(CO_2H)_3$ , heissen **Hemimellithsäure** (1. 2. 3), **Trimellithsäure** (1. 2. 4) und **Trimesinsäure** (1. 3. 5), die Tetracarbonsäuren,  $C_6H_2(CO_2H)_4$ , **Prehnitsäure** (1. 2. 3. 4), **Mellophansäure** (1. 2. 3. 5) und **Pyromellithsäure** (1. 2. 4. 5). Die Pentacarbonsäure ist durch Oxydation des Pentamethylbenzols dargestellt worden; die Hexacarbonsäure heisst Mellithsäure.

**Mellithsäure, Honigsteinsäure**,  $C_{12}H_6O_{12}$ , findet sich in einem in Braunkohlenlagern vorkommenden Mineral, dem **Honigstein**, welcher mellithsaures Aluminium ist, und entsteht bei der Oxydation von Kohle. Sie krystallisiert in feinen Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen, durch Destillation in Kohlensäure und Pyromellithsäure zerfallen und leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

#### Aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette.

**Styrol, Phenyläthylen**,  $C_6H_5.CH:CH_2$ , entsteht durch Erhitzen der Zimtsäure mit Kalk, kommt im flüssigen Storax vor und ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die dem Benzol ähnlich riecht und bei  $146^\circ$  siedet. Es ist in Wasser unlöslich. In verschlossenen Gefässen auf  $200^\circ$  erhitzt, wird es in eine feste und geruchlose Masse verwandelt, **Metastyrol**, wahrscheinlich  $3C_8H_8$ , welches bei  $320^\circ$  wieder in das gewöhnliche Styrol sich zurückverwandelt. Mit Brom liefert es zwei isomere Additionsprodukte,  $C_8H_8Br_2$ , die durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in **Bromstyrol**,  $C_8H_7Br$ , dann in **Phenylacetylen**,  $C_8H_6=C_6H_5.C\equiv CH$ , bei  $140^\circ$  siedendes Oel, übergehen.

Vom **Allylbenzol**,  $C_6H_5.CH_2.CH=CH_2$ , (Siedepunkt  $155^\circ$ ) und **Isoallylbenzol, Propenylbenzol**,  $C_6H_5.CH=CH.CH_3$ , (Siedepunkt  $174^\circ$ ) sind die Phenole von grösserer Bedeutung. Eigentümlich ist, dass die Allylphenole durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in die Isoallylphenole verwandelt werden. Die letzteren können leicht zu den entsprechenden Oxaldehyden und Säuren oxydiert werden.

**p-Allylphenol**,  $C_6H_4OH.CH_2.CH=CH_2$ , kommt im ätherischen Oel der Betelblätter vor, heisst **Chavikol** und ist ein bei  $237^\circ$  siedendes Oel. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Anol über.

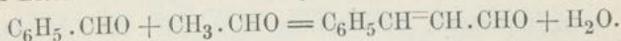
**Anol**,  $C_6H_4OH.CH=CH.CH_3$ , (Schmelzpunkt  $93^\circ$ ) ist aus seinem Methyläther **Anethol**,  $C_6H_4(OCH_3).CH:CH.CH_3$ , bereitet

worden, welcher im Anisöl, Fenchelöl und anderen ätherischen Oelen vorkommt, bei 21° schmilzt, bei 232° siedet und bei der Oxydation Anissäure liefert.

**Allylbrenzcatechin.** Der Monomethyläther desselben ist das **Eugenol**,  $C_6H_3OH.OCH_3.C_3H_5(1.2.4)$ , welches im Nelkenöl enthalten ist, durch Kalilauge daraus in reinem Zustande (zunächst als Kaliumsalz) gewonnen werden kann und ein bei 247° siedendes Oel ist. Ihm isomer ist das im Betelöl vorkommende **Chavibetol**,  $C_6H_3(OCH_3)OH.C_3H_5$ . Endlich ist zu erwähnen der Methylenäther, das **Safrol**,  $C_6H_3\langle O \rangle CH_2.C_3H_5$ , welches bei 8° schmilzt und bei 232° siedet. Alle drei Verbindungen werden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in die Propenylverbindungen (Isoeugenol etc.) übergeführt.

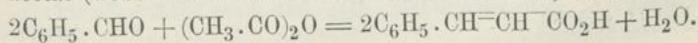
**Zimtalkohol**, Phenylallylalkohol,  $C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$  oder  $C_9H_{10}O$ , wird durch Kochen des Styrcacins mit Kalilauge dargestellt, wobei er mit den Wasserdämpfen überdestilliert und als farbloses Oel auf dem Wasser schwimmt. Nach einiger Zeit erstarrt dieses Oel zu langen, glänzenden Nadeln, welche Hyacinthengeruch besitzen, bei 33° schmelzen und unverändert bei 250° destillieren. Der Zimtalkohol löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Borsäureanhydrid erwärmt, geht er in Zimtäther,  $C_9H_9.O.C_9H_9$ , über, mit gasförmiger Salzsäure in Zimtchlorid oder Styrylchlorid,  $C_6H_5CH=CH.CH_2Cl$ , ein in Wasser unlösliches Oel, welches durch alkoholisches Ammoniak in Styrylamin,  $C_9H_9NH_2$ , verwandelt wird.

**Zimtaldehyd**, Phenylacrolein,  $C_6H_5.CH=CH.CHO$  oder  $C_9H_8O$ , ist der Hauptbestandteil des Zimtöls, entsteht ferner durch Oxydation des Zimtalkohols und beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Aldehyd und Salzsäure (vergl. S. 53).



Er ist eine farblose, bei 247° siedende, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, die nach Zimt riecht, sich als Aldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien, mit Blausäure etc. verbindet und sich schon durch den Sauerstoff der Luft zu Zimtsäure oxydiert.

**Zimtsäure**, Phenylacrylsäure,  $C_6H_5.CH=CH.COOH$  oder  $C_9H_8O_2$ , kommt frei oder als Ester mit Benzylalkohol (Cinnamöin) und Zimtalkohol (Styracain) im Storax, im Perubalsam, Tolubalsam vor und wird synthetisch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat (wobei das letztere wasserentziehend wirkt) dargestellt:



Nach dieser Methode können auch die Homologen der Zimtsäure gewonnen werden, so aus Bittermandelöl und Propionsäureanhydrid Phenylcrotonsäure,  $C_6H_5.CH=CH.CH_2.CO_2H$ , aus Bittermandelöl und Buttersäureanhydrid Phenylangelicasäure,  $C_6H_5.CH=CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ , etc.

Die Zimtsäure ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, schmilzt bei  $133^{\circ}$  und siedet bei  $290^{\circ}$ .

Mit Phosphorpentachlorid liefert sie Cinnamylchlorid,  $C_9H_7OCl$ , ein durch Wasser wieder zu Zimtsäure sich zersetzendes Öl, welches mit Ammoniak Cinnamylamid,  $C_9H_7ONH_2$ , giebt. Durch Oxydation geht sie in Bittermandelöl und Benzoësäure über, durch naszierenden Wasserstoff in Hydrozimtsäure oder Phenylpropionsäure. Zimtsaures Natrium und Cinnamylchlorid geben Zimtsäureanhydrid,  $(C_9H_7O)_2O$ , (bei  $127^{\circ}$  schmelzend).

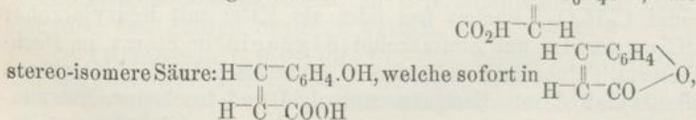
Zimtsäure-Benzylester, Cinnamäin,  $C_9H_7O_2.C_7H_7$ , schmilzt bei  $39^{\circ}$ , Zimtsäure-Zimtester, Styracin,  $C_9H_7O_2.C_9H_9$ , schmilzt bei  $44^{\circ}$ .

Durch Salpetersäure wird Zimtsäure hauptsächlich in Ortho-nitrozimtsäure,  $C_6H_4.NO_2.C_3H_3O_2$  (bei  $240^{\circ}$  schmelzend) übergeführt, welche mit Brom zu dem Dibromid,  $C_6H_4(NO_2)CHBr.CHBr.CO_2H$ , sich vereinigt. Letzteres liefert mit Natronlauge die Orthonitrophenylpropionsäure,  $C_6H_4(NO_2).C \equiv C.CO_2H$ , die beim Kochen mit Alkalien in Isatin (s. später) sich verwandelt.

Der Zimtsäure stereo-isomer ist die Allozimtsäure,  $C_9H_9O_2$ , welche als Zersetzungsprodukt eines in den Coca-blättern vorkommenden Alkaloïds, des Cinnamylcocaïns, neben Zimtsäure entsteht, bei  $68^{\circ}$  schmilzt, sehr leicht löslich ist und leicht in gewöhnliche Zimtsäure übergeht (vgl. S. 153).

o-Oxyzimtsäure, Cumarsäure,  $C_6H_4(OH).CH=CH.CO_2H$ , findet sich im Steinklee und kann aus der o-Amidozimtsäure dargestellt werden. Sie schmilzt bei  $207^{\circ}$ .

Infolge der in ihr vorhandenen Doppelbindung entspricht der Cumarsäure eine stereo-isomere Verbindung  $C_9H_9O_3$ , welche jedoch in freiem Zustande nicht bekannt ist, sondern bei ihrer Entstehung sofort in ihr Laktone Cumarin,  $C_9H_6O_2$ , übergeht. Es muss deshalb die Cumarsäure geschrieben werden:  $H-C-C_6H_4OH$ , die

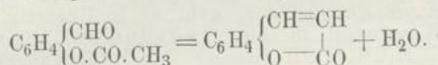


Cumarin, sich verwandelt. Man hat diese Säure Cumarinsäure genannt.

Cumarin,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH-CH \\ O-CO \end{array} \right.$ , kommt im Waldmeister (*Asperula*

*odorata*), in den Tonkabohnen etc. vor und kann synthetisch aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds und Essigsäureanhydrid dargestellt werden.

Zuerst bildet sich neben essigsäurem Natrium Acetylsalicylaldehyd:  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CHO \\ ONa \end{array} \right. + (CH_3CO)_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CHO \\ O.CO.CH_3 \end{array} \right. + CH_3.CO_2Na$ , das bei hoher Temperatur Wasser abspaltet und Cumarin liefert:



Es schmilzt bei 67°, siedet bei 290° und besitzt einen starken dem des Waldmeisters gleichen Geruch.

Durch Kalilauge wird Cumarin in das Kaliumsalz der Cumarinsäure übergeführt, welche auf Zusatz von Säuren sofort Cumarin liefert. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht jedoch cumarsäures Kalium. Andererseits wird Cumarsäure durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in Cumarin übergeführt.

Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Hydrocumarsäure oder Melilotsäure,  $C_9H_{10}O_3$ , verwandelt:



Melilotsäure, o-Phenolpropionsäure,  $C_6H_4OH.CH_2.CH_2.CO_2H$ , kommt mit Cumarin verbunden im Steinklee vor und bildet bei 82° schmelzende Krystallnadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei der Destillation in das Lakton

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ O.CO \end{array} \right.$ , Hydrocumarin, übergehen.

Isomer der Melilotsäure sind ausser der Metahydrocumarsäure (Schmelzpunkt 111°) und der Parahydrocumarsäure (Schmelzpunkt 128°), beide  $C_6H_4OH.CH_2CH_2CO_2H$ , die Phloretinsäure oder  $\alpha$ -Paraphenolpropionsäure,  $C_6H_4OH.CH(CH_3)CO_2H$  (Schmelzpunkt 129°) und verschiedene Phenylmilchsäuren, unter denen die aus Atropin durch Kochen mit Bariumhydroxyd gewonnene Tropasäure,  $C_6H_5.CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2OH \\ CO_2H \end{array} \right.$ , (Schmelzpunkt 118°) hervorzuheben ist.

Da das Cumarin künstlich aus Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten werden kann, so kann man auch Homologe des Cumarins darstellen, wenn man statt des Essigsäureanhydrids Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid etc. anwendet.

Aus der im Kaffee vorkommenden Kaffeegerbsäure, einem Glycosid, erhält man die Kaffeensäure oder Dioxyzimtsäure,

$C_9H_5O_4 = C_6H_3(OH)_2CH=CH.COOH$ , welche in gelben Blättchen krystallisiert, mit Eisenchlorid sich grasgrün färbt, durch schmelzendes Kaliumhydroxyd sich in Protocatechusäure,  $C_6H_3(OH)_2COOH$ , und Essigsäure zersetzt und durch naszierenden Wasserstoff in Hydrokaffeesäure,  $C_9H_{10}O_4$ , übergeht.

Vom Cumarin unterscheidet sich durch den Mehrgehalt eines

Atoms Sauerstoff das Umbelliferon,  $C_9H_6O_3 = C_6H_3(OH) \begin{matrix} \diagup CH=CH \\ | \\ O-CO \end{matrix}$ ,

welches im Seidelbast fertig gebildet vorkommt, sich auch durch Destillation der aus den Umbelliferen dargestellten Harze (Gummi asa foetida, Galbanum etc.) bildet und bei  $240^0$  schmilzt. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, geht es in Resorcin, durch naszierenden Wasserstoff in die Hydroumbellsäure,  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)_2CH_2CH_2COOH$  (isomer der Hydrokaffeesäure), über.

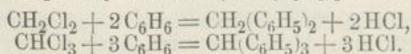
In gleicher Weise sind als Dioxycumarine aufzufassen das Daphnetin,  $C_9H_6O_4$ , welches aus dem Daphnin entsteht, und das Aesculetin,  $C_9H_6O_4$ , welches aus Aesculin erhalten wird (vergl. Glycoside).

### Verbindungen mit mehreren Benzolresten.

Die verschiedenen auf den vorhergehenden Seiten besprochenen Methoden zum Aufbau aromatischer Verbindungen gestatten auch die Darstellung von Verbindungen, in denen mehrere Benzolreste entweder direkt oder durch Vermittelung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind.

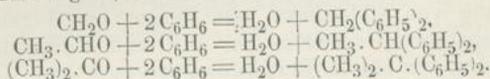
So liefert, wie wir S. 190 gesehen haben, die Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Jodmethyl Toluol:  $C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaJ$ . Erwärmt man dagegen Natrium mit Brombenzol allein, so erhält man neben Bromnatrium Diphenyl,  $C_6H_5.C_6H_5$ , in welchem zwei Benzolreste direkt miteinander vereinigt sind:  $2C_6H_5Br + 2Na = C_6H_5.C_6H_5 + 2NaBr$ . In gleicher Weise liefern die drei verschiedenen Bromtoluole beim Erwärmen mit Natrium die entsprechenden Ditolyle  $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3 = C_{14}H_{14}$ , und ein Gemisch von Bromtoluol mit Brombenzol das dem angewandten Bromtoluol entsprechende Phenyltolyl,  $C_6H_5.C_6H_4.CH_3 = C_{13}H_{12}$ , etc.

Ferner haben wir erfahren, dass durch Einwirkung von Chlormethyl auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol neben Salzsäure Methylbenzol, Dimethylbenzol etc. bei Anwendung von Chloräthyl oder Chlorpropyl Aethylbenzol, Diäthylbenzol etc. bzw. Propylbenzol, Dipropylbenzol etc. entstehen. Aber diese Reaktion lässt sich noch mehr variieren. So liefert das Methylchlorid beim Erwärmen mit Benzol, in welchem Aluminiumchlorid gelöst sich befindet, Diphenylmethan,  $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$ . Chloroform liefert Triphenylmethan,  $CH(C_6H_5)_3$ :

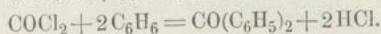


Statt Benzol kann man Toluol oder Xylol anwenden und so zum Ditolylmethan oder Dixylylmethan bzw. Tritolylmethan oder Trixylylmethan gelangen. Aus Aethylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , und Benzol entsteht in gleicher Reaktion das symmetrische Diphenyläthan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Aethylidenchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ , das unsymmetrische Diphenyläthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  etc. etc.

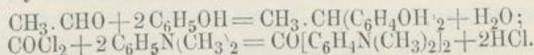
Auf noch anderem Wege sind derartige Verbindungen darstellbar. Bei der leichten Austauschbarkeit der Benzolwasserstoffatome entsteht, wenn man Benzol (oder Toluol, Xylol etc.) mit einem Aldehyd oder einem Keton und konzentrierter Schwefelsäure zusammenstellen lässt, Wasser, indem der Sauerstoff des Aldehyds oder Ketons mit zwei H aus zwei Benzolmolekülen sich vereinigt und die anderen Molekularreste zu einem Molekül sich zusammenlagern, z. B.



Endlich können derartige Kondensationen auch durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bewerkstelligt werden, nur dass in diesem Falle nicht Kohlenwasserstoffe, sondern Ketone entstehen, z. B.



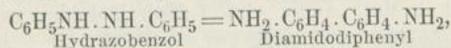
Leichter als die Benzolkohlenwasserstoffe selbst vereinigen sich die Phenole oder deren Aether und die tertiären Aminbasen, wie Dimethylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Diäthylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , etc. mit Aldehyden und Ketonen, z. B.



Ausser den bisher erwähnten Methoden giebt es noch mehrere, welche zu dergleichen Kondensationsprodukten führen. So entsteht beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren Diphenyl, von Toluol Ditolyl etc.:  $2\text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}$ .

Die Phenole geben beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Diphenole:  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OK} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OK}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OK}) + 2\text{H}$ .

Die Hydrazoverbindungen lagern sich, wenn sie mit Säuren zusammengebracht werden, in Diphenylderivate um, z. B.



Diphenyl,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren und durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol, schmilzt bei  $71^\circ$  und siedet bei  $254^\circ$ . Seine Para-Diamidoverbindung ist das

Benzidin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , am besten durch Reduktion von Azobenzol in saurer Lösung darstellbar. Es schmilzt

bei 122<sup>0</sup>, bildet ein fast unlösliches Sulfat und wird zur Herstellung einer grossen Reihe wertvoller Azofarbstoffe, welche Baumwolle direkt (ohne Beizen) färben (*substantive Farbstoffe*) verwendet.

In ähnlicher Weise werden Ditolyle,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , und daraus ableitbare Tolidine,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ , dargestellt.

**Diphenylmethan**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches bei 26<sup>0</sup> schmilzt und bei 261<sup>0</sup> siedet, ist schon früher (S. 217) erwähnt. Das von ihm sich ableitende **Benzhydrol**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , durch Reduktion aus dem Benzophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , (S. 220) darstellbar, schmilzt bei 68<sup>0</sup> und siedet bei 298<sup>0</sup>.

**Triphenylmethan**,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 = \text{C}_{19}\text{H}_{16}$ , entsteht durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, schmilzt bei 93<sup>0</sup> und siedet bei 355<sup>0</sup>. Durch Chlor wird es in Triphenylchloromethan,  $\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , (bei 105<sup>0</sup> schmelzend), durch Brom in Triphenylbrommethan,  $\text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (bei 152<sup>0</sup> schmelzend), übergeführt. Diese beiden letzteren Verbindungen werden schon durch Wasser zu Triphenylcarbinol,  $\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  zersetzt, welches auch durch Oxydation des Triphenylmethans entsteht und bei 206<sup>0</sup> schmelzende Blättchen bildet.

Von dem Triphenylcarbinol leiten sich her die sog. Anilinfarbstoffe, die Rosolsäuren, die Phtaleine und das Malachitgrün.

Durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Toluidin (hochsiedendes Anilin) mit schwach oxydierenden Substanzen, wie Quecksilberchlorid, Arsensäure, Nitrobenzol, erhält man eine geschmolzene Masse, die mit Wasser oder sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen **Fuchsin** liefert. Fuchsin ist meist das salzsaure Salz der in freiem Zustande nicht existierenden Base  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ , welche nach folgender Gleichung sich bildet:  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + 2\text{C}_7\text{H}_9\text{N} + 3\text{O} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ .

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass durch die Oxydation zunächst 1 Mol. p-Toluidin in Amidobenzaldehyd übergeht:  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 + 2\text{O} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ , welches mit 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin zu *Triamido-Diphenyltolylmethan*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \end{matrix}$ , sich kondensiert, das seinerseits zu *Triamido-Diphenyltolylcarbinol*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \end{matrix}$ , oxydiert wird.

**Triamido-Diphenyltolylcarbinol**, **Rosanilin**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$ , ist die freie Base, welche aus dem Fuchsin durch Zusatz von Kaliumhydroxyd in farblosen Krystallen erhalten werden kann. Es färbt sich schon an der Luft schnell rot, indem es Kohlensäure aus

der Luft anzieht. Mit allen Säuren liefert es sofort tief rot gefärbte und intensiv rot färbende Salze. Jedoch sind diese Salze nicht einfache Verbindungen der Säuren mit dem Carbinol, sondern es entstehen chinonartige Verbindungen, indem das OH des Carbinols mit 1H einer Amidgruppe als Wasser austritt, so dass die in freiem Zustande nicht existierende Verbindung

$\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \end{matrix}$  sich bildet. Wir werden sehen, dass bei allen Farbstoffen, welche vom Triphenylmethan sich herleiten, derartige chinonähnliche Bindung vorausgeht.

Man erkennt leicht, dass das gewöhnliche Rosanilin nicht die einfachste Base der Fuchsinfarbstoffe ist, aber das fabrikmässig dargestellte Fuchsin hat meist die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Das einfachst zusammengesetzte Rosanilin, Pararosanilin genannt, ist  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$  und das Triamidderivat des Triphenylcarbinols mit der Konstitution  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{matrix}$  oder  $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ , es ist also Methylalkohol, in welchem die 3 H des Methyls durch drei Anilinreste ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ) ersetzt sind. Das gewöhnliche Rosanilin ist Methylalkohol, in welchem 2 H des Methyls durch zwei Anilinreste, das dritte H durch einen Toluidinrest ausgetauscht sind.

**Fuchsin**,  $\text{C}_{20}\text{N}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ , krystallisiert in rhombischen Tafeln, welche eine grünschillernde metallglänzende Oberfläche besitzen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und eine äusserst starke Färbekraft besitzen. Es färbt Wolle und Seide direkt, Baumwolle mittels Beizen rot. Setzt man Salzsäure zu seiner Lösung, so verschwindet die rote Farbe, es entsteht das Salz,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot 3 \text{HCl}$ , welches gelbbraune Nadeln bildet und durch Erhitzen oder durch Wasser in Fuchsin sich zurückverwandelt.

Durch Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, wird Fuchsin unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entfärbt, es geht in das Salz des Leukanilins,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3$ , über. Leukanilin ist Triamidodiphenyltolylmethan,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \end{matrix}$ . Es gelingt also leicht, das Carbinol in das Methan zurück zu verwandeln. Umgekehrt werden Leukanilin und seine Salze sehr leicht durch Oxydationsmittel in Rosanilin und Fuchsine übergeführt.

Erhitzt man Fuchsin mit Brommethyl oder Bromäthyl, so werden drei Wasserstoffatome der drei Amidgruppen durch Alkyle ersetzt, man erhält das Salz des Trimethyl- oder Triäthylrosanilins,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$  oder  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$ . Die Trimethylfuchsine sind violettrote, die Triäthylfuchsine violette Farbstoffe. — Beim Erhitzen der Fuchsine mit Anilin oder Toluidin entstehen phenylierte Fuchsine, von denen die Salze des

Triphenylrosanilins, z. B.  $C_{20}H_{16}N_3 \cdot C_6H_5)_3 \cdot HCl$  blaue, sehr schwer lösliche Farbstoffe (Anilinblau) sind. Rauchende Schwefelsäure führt diese wenig löslichen und daher zum Färben wenig geeigneten Farbstoffe in lösliche Farbstoffe über, indem sie sie in Sulfosäuren verwandelt.

Ausser den dreifach alkylierten Rosanilinen sind dargestellt und als Farbstoffe verwendet worden: Pentamethylrosanilin und Hexamethylrosanilin-Methylchlorid (unter dem Namen Methylgrün in den Handel kommend).

Wie die Fuchsine durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und Toluidin im Grossen bereitet werden, so stellt man durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol oder durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure Aurine oder Rosolsäuren dar. Diese roten Farbstoffe besitzen dieselbe Konstitution wie die Fuchsine, auch sie leiten sich vom Triphenylcarbinol her. Statt der Amidogruppen enthalten sie Hydroxylgruppen, sie besitzen deshalb auch schwachsaure Eigenschaften, und die Chinonbindung tritt bei ihnen auch bei den nicht salzartigen Verbindungen ein, so dass das eigentliche Carbinol gar nicht bekannt ist. Die Konstitution des einfachsten Aurins ist  $O=C_6H_4=C \begin{matrix} < C_6H_4OH \\ < C_6H_4OH \end{matrix} = C_{19}H_{14}O_3$ . Es bildet mattrote metallglänzende Prismen, die in Alkohol, Essigsäure und Salzsäure sich lösen. Es vereinigt sich mit Säuren und mit Basen zu salzartigen Verbindungen. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Leukaurin,  $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4OH)_3$ , Trioxytriphenylmethan verwandelt. Das Leukaurin bildet farblose, an der Luft und durch Oxydationsmittel unter Uebergang in Aurin sich rot färbende Nadeln.

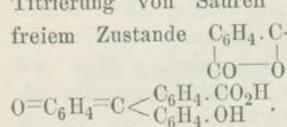
Die Aurine können aus den Rosanilinen mittels der Diazoverbindungen dargestellt werden.

Erhitzt man Benzaldehyd oder Benzalchlorid,  $C_6H_5CHCl_2$ , mit salzsaurem Anilin und Chlorzink, so erhält man Diamidotriphenylmethan,  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4NH_2)_2$ , als eine bei  $139^\circ$  schmelzende Base, deren Salze leicht zu einem violetten Farbstoff sich oxydieren lassen. Vertauscht man das salzsaure Anilin mit salzsaurem Dimethylanilin, so erhält man Tetramethyldiamidotriphenylmethan oder Leukomalachitgrün,  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} < C_6H_4N(CH_3)_2 \\ < C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$ , als Salz, welches durch Oxydation in Malachitgrün übergeht und gewöhnlich als Chlorzinkverbindung des Chlorids,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} < C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ < C_6H_4 = N(CH_3)_2 \end{matrix} Cl$  in den Handel kommt. Malachitgrün bildet grosse Prismen oder Tafeln mit grünem Metallglanz, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und färbt Wolle und Seide smaragdgrün. Durch Alkalien geht es in das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol über:  $C_6H_5 \cdot C(OH) \begin{matrix} < C_6H_4N(CH_3)_2 \\ < C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$ .

In naher Beziehung zu den Rosolsäuren stehen die **Phtaleïne**, welche durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen und konzentrierter Schwefelsäure oder Zinnchlorid entstehen, z. B.  $C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O = H_2O + C_{20}H_{14}O_4$ .

Das aus gewöhnlichem Phenol und Phtalsäureanhydrid entstehende Phenolphtaleïn,  $C_{20}H_{14}O_4$ , ist ein gelblich weisses Pulver, welches in Alkalien mit roter Farbe sich löst. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub nimmt es 2H auf und verwandelt sich in die Leukoverbindung, Phenolphthalin,  $C_{20}H_{16}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH < \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}$  eine in kleinen Nadeln krystallisierende leicht wieder zu Phtaleïn oxydierbare Verbindung. Dieselbe löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, und Wasser scheidet aus dieser Lösung Phenolphthalidin,  $C_{20}H_{14}O_3$ , als gelblich grünen amorphem Niederschlag aus. Durch Behandlung mit oxydierenden Substanzen geht das Phtalidin in Phenolphthalideïn,  $C_{20}H_{11}O_4$ , über, welches mit dem Phtaleïn isomer ist.

Phenolphtaleïn wird wegen der Intensität, mit welcher es durch die geringsten Spuren freien Alkalis selbst in den verdünntesten Lösungen rot gefärbt wird, als Indikator bei der Titrierung von Säuren benutzt. Seine Konstitution ist in freiem Zustande  $C_6H_4.C < \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}$ , in seinen Salzen aber



Wie das Phenol selbst verhalten sich die verschiedenen Hydroxylderivate des Benzols, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Pyrogallol etc.

Von grösserer Wichtigkeit sind:

**Resorcinphtaleïn**anhydrid, **Fluoresceïn**,  $C_{20}H_{12}O_5$ , durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf  $200^{\circ}$  dargestellt, ist ein gelbrotes Pulver, dass in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit roter Farbe sich leicht löst und in verdünnter Lösung schöne gelbgrüne Fluorescenz besitzt. Durch Brom wird es in Tetrabromfluoresceïn, **Eosin**,  $C_{20}H_8Br_4O_5$ , verwandelt, welches fleischfarbene Krystalle bildet und eine ziemlich starke zweibasische Säure ist. Seine alkoholische Lösung erlangt durch den geringsten Zusatz eines Alkalis eine schöne gelbgrüne Fluorescenz. Das Kaliumsalz,  $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$ , krystallisiert mit verschiedenem Wassergehalt, ist leicht in Wasser löslich und ein sehr geschätzter Farbstoff.

Ebenso wie Resorcin liefert Metamidophenol,  $C_6H_4NH_2.OH$ , und dessen Derivate wie Dimethylamidophenol,  $C_6H_4.N(CH_3)_2.OH$  etc. mit Phtalsäureanhydrid Phtaleïne, welche sich durch ihre schöne Farbe und ihre Fluorescenz auszeichnen und Rhodamine genannt worden sind, z. B. das Rhodamin des Amidophenols,  $C_{20}H_{14}N_2O_3$ .

Das Fluoresceïn ist  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_3=\text{O} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array} \text{O}$ , das Rhodamin

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_3=\text{NH} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2 \end{array} \text{O}$  konstituiert.

Pyrogallol liefert mit Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen auf  $200^\circ$  Galleïn,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8$ , als braunrotes Pulver, welches in Kali- und Natronlauge mit blauer, in Ammoniak mit violetter Farbe sich löst, bei  $180^\circ$  unter Wasserabspaltung in Galleïnanhydrid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_7$ , und durch naszierenden Wasserstoff in Gallin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$ , verwandelt wird.

Wie Phtalsäureanhydrid geben auch die Anhydride mancher zweibasischen Säuren der Fettreihe, so namentlich das Anhydrid der Bernsteinsäure, mit Phenolen und aromatischen Aminen Kondensationsprodukte.

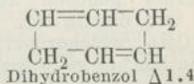
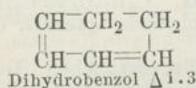
### Verbindungen mit reduziertem Benzolkern.

Im Benzol und seinen Derivaten haben wir Verbindungen kennen gelernt, welche sich von den Fettkörpern dadurch unterscheiden, dass in ihnen sechs ringförmig, abwechselnd mit einfacher und mit doppelter Bindung, aneinander gebundene Kohlenstoffatome enthalten sind. Wie wir gesehen haben, zeichnen sich diese Verbindungen im allgemeinen durch ihre Beständigkeit und durch die leichte Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome durch irgend welche Radikale aus. Bei fast allen Umsetzungen, welche die „aromatischen“ Verbindungen erleiden, bleibt der „Sechskohlenstoffring“ bestehen. Es gelingt auch nur schwer, die ringförmige Bindung der sechs Kohlenstoffatome zu sprengen. Dagegen vermögen die aromatischen Verbindungen, ohne dass der Kohlenstoffring sich löst, noch Wasserstoff aufzunehmen und wasserstoffreichere Verbindungen zu bilden, welche in ihren Eigenschaften sich von den aromatischen Verbindungen unterscheiden und den Fettkörpern nähern. Man hat deshalb diese Verbindungen als *alicyklische* bezeichnet.

Wenn wir uns erinnern, dass im Benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , drei Doppelbindungen vorhanden sind, welche zu einfachen sich lösen lassen, ohne dass die ringförmige Aneinanderschliessung der sechs Kohlenstoffatome geändert wird, so ist leicht zu verstehen, dass durch Aufnahme von Wasserstoff die Benzol-derivate drei Verbindungsreihen zu liefern imstande sind, je nachdem eine, oder zwei oder alle drei Doppel-

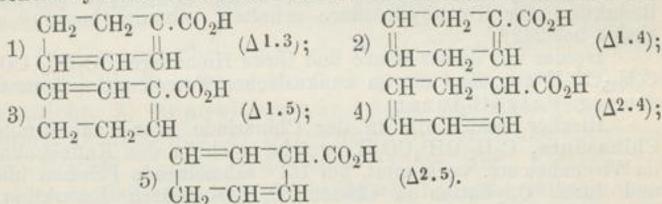
bindungen des Benzolkerns zu einfachen gelöst werden. Aus Benzol selbst würden die Verbindungen  $C_6H_8$ ,  $C_6H_{10}$  und  $C_6H_{12}$  sich ableiten. Von diesen hydrierten Benzolen verhält sich das Hexahydrobenzol  $C_6H_{12}$  oder Hexamethylen und ebenso seine Derivate, vollständig wie die um zwei Wasserstoffatome reicheren entsprechenden Hexanverbindungen, das Dihydrobenzol,  $C_6H_8$ , und das Tetrahydrobenzol,  $C_6H_{10}$ ; wie die um 2H reicheren ungesättigten Fettkörper. Sie verbinden sich wie diese leicht mit Chlor, Brom, Jod, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sie polymerisieren sich leicht u. s. f.

Bei diesen hydrierten Benzolverbindungen ist die Anzahl der Isomeren weit grösser als bei den entsprechenden aromatischen Körpern, weil hier auch die gegenseitige Stellung der Doppelbindungen und deren Stellung zu den Seitenketten in Betracht kommt. So sind schon zwei Dihydrobenzole möglich:

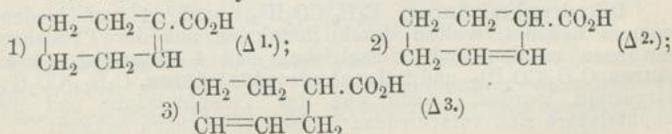


(Man kennzeichnet diese Isomeren durch Angabe der Lage der Doppelbindungen „ $\Delta$ “.  $\Delta^1$  z. B. bedeutet Doppelbindung zwischen Kohlenstoff 1 und Kohlenstoff 2.)

Ist eins der Wasserstoffatome durch irgend ein Radikal ersetzt, so sind bei den Dihydroprodukten fünf Isomere möglich, bei den Tetrahydroprodukten drei Isomere, während nur ein Hexahydroprodukt bekannt ist. Die fünf möglichen Dihydrobenzoesäuren z. B. haben folgende Konstitution:



Die drei Tetrahydrobenzoesäuren sind konstituiert:



Sind zwei Wasserstoffatome durch Radikale ausgetauscht, so ist die Zahl der möglichen Isomeren noch weit grösser. So sind z. B. 11 Dihydrophthalsäuren möglich, abgesehen von 4 stereoisomeren Formen u. s. f.

**Dihydrobenzol**,  $C_6H_8$ , siedet bei  $81^\circ$  und vereinigt sich mit 4 Br und mit 2 HBr zu gesättigten Verbindungen. **Tetrahydrobenzol**,  $C_6H_{10}$ , siedet bei  $82^\circ$  und vereinigt sich mit HBr zu  $C_6H_{11}Br$ . **Hexahydrobenzol**, **Hexamethylen**,  $C_6H_{12}$ , ist Hauptbestandteil des kaukasischen Petroleums und siedet bei  $81^\circ$ . Ein Chlorderivat des Hexamethylens, **Benzolhexachlorid**,  $C_6H_6Cl_6$ , entsteht durch Einleiten von Chlor in Benzol und ist in 2 Modifikationen (vom Schmelzpunkt  $157^\circ$  und  $310^\circ$ ) bekannt.

**Hexahydrophenol**,  $C_6H_{11}OH$ , schmilzt bei  $15^\circ$  und siedet bei  $160^\circ$ . Es riecht nach Amylalkohol.

**Chinit** (Hexahydro-hydrochinon),  $C_6H_{10}(OH)_2$ , durch Reduktion seines Ketons erhalten, schmilzt bei  $143^\circ$ . Das Keton, **Tetrahydrochinon**,  $C_6H_8O_2 = CO < \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > CO$ , bildet sich leicht aus seiner Dicarbonsäure, der Succinylbernsteinsäure (s. S. 144).

Hierher gehören auch der **Inosit**,  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$ , (S. 182) und der in den Eicheln vorkommende **Quercit**,  $C_6H_{12}O_5 = C_6H_7(OH)_5$ , welcher bei  $235^\circ$  schmilzt.

Von hierher gehörigen Säuren sind hervorzuheben: **Dihydrobenzoesäure**,  $C_6H_7CO_2H$ , (Schmelzp.  $94^\circ$ ) durch Oxydation ihres Aldehyds,  $C_6H_7CHO$ , welcher aus dem Egonin als ein bei  $121^\circ$  siedendes Oel gewonnen worden ist, erhalten. **Tetrahydrobenzoesäure**,  $C_6H_9CO_2H$ . 1)  $\Delta^1$  Säure

$$\begin{array}{c} | \\ CH_2-CH_2-C.CO_2H \\ || \\ CH_2-CH_2-CH \\ | \\ CH_2-CH=CH \end{array}$$
, bei  $29^\circ$  schmelzend, bei  $240^\circ$  siedend;  $\Delta^2$  Säure

$$\begin{array}{c} | \\ CH_2-CH_2-CH.CO_2H \\ | \\ CH_2-CH=CH \end{array}$$
, bei  $234^\circ$  siedendes Oel. **Hexahydrobenzoesäure**,  $C_6H_{11}.CO_2H$ , durch Reduktion der Tetrahydro Säure erhalten, schmilzt bei  $29^\circ$  und siedet bei  $232^\circ$ .

Isomer mit dieser Säure und ihren Homologen,  $C_7H_{13}.CO_2H$ ,  $C_8H_{15}CO_2H$  etc., sind die im kaukasischen Petroleum vorkommenden sog. **Petrolsäuren**.

Hierher gehört die in der Chinarinde zuerst aufgefundene **Chinasäure**,  $C_6H_7(OH)_4CO_2H$ , welche auch in den Kaffeebohnen, im Wiesenheu etc. vorkommt, bei  $161^\circ$  schmelzende Prismen bildet und durch Oxydation in Chinon,  $C_6H_4O_2$ , durch Reduktion in Benzoesäure übergeführt wird.

**Dihydrophthalsäuren**,  $C_6H_6(CO_2H)_2$ , sind 11 verschiedene Isomere bekannt, welche durch Reduktion aus der Phthalsäure gewonnen worden sind. Desgleichen sind 4 **Tetrahydrophthalsäuren**,  $C_6H_8(CO_2H)_2$ , und 2 **Hexahydrophthalsäuren**,  $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ , dargestellt worden. Auch von der Terephthalsäure und der Isophthalsäure sind verschiedene Hydroverbindungen bekannt.

## Aetherische Oele.

Von ganz hervorragender Bedeutung ist eine Anzahl von Stoffen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$ , welche den Namen **Terpene** führen, in den Pflanzen weit verbreitet vorkommen und durch Destillation der Pflanzen mit Wasserdampf gewonnen werden. Sie sind der Hauptbestandteil der **ätherischen Oele**, welche entweder ausschliesslich aus Terpenen bestehen (sauerstofffreie ätherische Oele) oder aus Gemengen von Terpenen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wie ihrer Konstitution in naher Beziehung zu den Terpenen stehen.

Im weiteren Sinne versteht man unter ätherischen Oelen unzersetzt siedende indifferenten, d. h. weder saure noch basische Pflanzenstoffe, welche meist flüchtig, selten fest sind, kaum löslich in Wasser und sich durch ihre Flüchtigkeit und ihren Geruch von den fetten Oelen unterscheiden. Wegen ihres meist sehr angenehmen Geruchs finden sie vorzugsweise in der Parfümerie Anwendung.

Sämtliche in der Natur vorkommenden ätherischen Oele bestehen aus Gemengen verschiedener Stoffe. Weitaus die meisten enthalten Terpene, doch giebt es einige, z. B. das Rosenöl, welche gesättigte Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe enthalten. Noch mehr aber als die erwähnten sauerstofffreien Bestandteile sind die sauerstoffhaltigen für die Beschaffenheit der ätherischen Oele von Bedeutung, weil diese den Oelen ihren spezifischen Geruch verleihen und für deren gewerbliche Verwertung massgebend sind. Ihrer chemischen Natur nach sind die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Oele sehr verschiedenartig: Alkohole, Ester, Aldehyde, Ketone, Phenole, Aether von Phenolen etc. Ihrer Konstitution nach enthalten dieselben entweder ringförmig geschlossene Gruppen oder gehen leicht in solche Stoffe über.

Die Terpene theilt man ein in: 1) Terpene im engeren Sinne des Wortes, deren Molekulargrösse der Formel  $C_{10}H_{16}$  entspricht, 2) Sesquiterpene, deren Molekulargrösse der Formel  $C_{15}H_{24}$  und 3) Diterpene, deren Molekulargrösse der Formel  $C_{20}H_{32}$  entspricht. Diese drei Klassen von Kohlenwasserstoffen sind leicht durch ihre sehr verschiedenen Siedepunkte von einander zu unterscheiden.

Die Terpene  $C_{10}H_{16}$  lassen sich wiederum trennen in solche, welche eine Aethylenbindung enthalten und fähig sind, zwei einwertige Atome oder Radikale zu addieren, und in solche, welche zwei Aethylenbindungen enthalten und vier einwertige Atome oder Radikale addieren können. Die

letzteren sind Dihydrocymole, die Konstitution der ersteren ist nicht mit Sicherheit aufgeklärt.

Mit Ausnahme des Camphens sind die Terpene farblose, zwischen  $150^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, welche leicht sich polymerisieren, mit Chlor, Brom, HCl, HBr, HJ, Nitrosylchlorid (NOCl), sich vereinigen und zum Teil an der Luft durch Sauerstoffaufnahme verharzen.

**Pinen**, Hauptbestandteil des ätherischen Oels der meisten Nadelhölzer, der Terpentinoile, siedet bei  $155^{\circ}$ , verbindet sich mit einem HCl zu  $C_{10}H_{17}Cl$ , einer bei  $125^{\circ}$  schmelzenden, bei  $207^{\circ}$  siedenden, dem Kampher ähnlich riechenden und als „künstlicher Kampher“ bezeichneten Substanz, welche durch Alkalien unter Abspaltung von HCl in Camphen sich verwandelt. Mit NOCl verbindet es sich zu Pinennitroschlorid,  $C_{10}H_{16}NOCl$  (Schmelzpunkt  $103^{\circ}$ ), welches durch alkoholische Kalilauge unter Abspaltung von Salzsäure in Nitrosopinen,  $C_{10}H_{15}NO$ , sich verwandelt (bei  $132^{\circ}$  schmelzend), die durch Reduktion in Pinyllamin,  $C_{10}H_{15}NH_2$ , übergeht. Beim Erhitzen geht das Pinen in Dipenten (neben Isopren,  $C_5H_8$ , und Polymerisationsprodukte) über. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Terpin,  $C_{10}H_{20}O_2$ , welches Dipentendihydrat ist, verwandelt. Bei vorsichtiger Oxydation geht es in Pinol,  $C_{10}H_{16}O$ , über.

**Camphen** entsteht ausser aus Pinen auch aus Kampher, ist fest, schmilzt bei  $48^{\circ}$ , siedet bei  $160^{\circ}$  und verbindet sich mit HCl zu  $C_{10}H_{17}Cl$  (Schmelzpunkt  $149^{\circ}$ ).

**Limonen**, a. Rechtslimonen ist der Hauptbestandteil des Pomeranzenschalenöls, des Dillöls und des Kümmelöls; im Citronenöl ist es mit Pinen gemeinschaftlich enthalten. Es siedet bei  $175^{\circ}$ , verbindet sich mit 2 HCl zu  $C_{10}H_{18}Cl_2$  (bei  $50^{\circ}$  schmelzend) und mit Brom zu  $C_{10}H_{16}Br_4$  (bei  $104^{\circ}$  schmelzend). b. Links-limonen, im Fichtennadelöl neben Linkspenten enthalten, siedet bei  $175^{\circ}$ , verbindet sich mit 2 HCl zu  $C_{10}H_{18}Cl_2$  (bei  $50^{\circ}$  schmelzend) und mit Brom zu  $C_{10}H_{16}Br_4$  (bei  $104^{\circ}$  schmelzend).

Beide Limonene vereinigen sich mit NOCl und liefern gut kristallisierende, aber leicht zersetzliche Nitrosochloride,  $C_{10}H_{16}NOCl$ , und zwar liefert jedes der beiden Limonene zwei durch ihr Drehungsvermögen verschiedene Nitrosochloride, von denen ein jedes bei der Einwirkung von Aminbasen wiederum zwei verschiedene Nitrolamine giebt, unter denen aber je zwei identisch sind, so dass aus den vier Limonennitrosochloriden nur vier voneinander verschiedene Nitrolamine zu erhalten sind.

c. Inaktives Limonen, Dipenten, Cinen ist in *Oleum cinæ* neben Cineol,  $C_{10}H_{18}O$ , enthalten, entsteht aber auch aus Pinen und Camphen durch Erhitzen auf  $250^{\circ}$ , aus Terpinhydrat

durch Wasserabspaltung und aus Rechts- und Linkslimonen. Es siedet bei  $175^{\circ}$ , verbindet sich mit  $2\text{HCl}$  zu  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_2$  (bei  $50^{\circ}$  schmelzend) und mit  $4\text{Br}$  zu  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$  (bei  $125^{\circ}$  schmelzend). Vom Dipenten leiten sich ab das Terpeneol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ , (Siedepunkt  $218^{\circ}$ ), das Terpin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ , und das Cineol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ .

**Sylvestren**, der Hauptbestandteil des schwedischen und russischen Terpentinöls, siedet bei  $175^{\circ}$  und verbindet sich mit  $2\text{HCl}$  zu bei  $72^{\circ}$  schmelzendem  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_2$ . Es ist ein rechts- und ein linksdrehendes Sylvestren bekannt.

Phellandren kommt im Wasserfenchel vor und geht leicht in Dipenten über.

**Terpentinöl**, *Oleum Terebinthinae*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , der Repräsentant der sauerstofffreien ätherischen Oele. Viele Bäume der *Pinus*, *Abies*, *Larix* und *Picea* Gattungen (Nadelhölzer) lassen, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen dicken Saft ausfließen, der Terpentin heisst und ein Gemisch von Harz und Terpentinöl ist. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man daraus das Terpentinöl, während als Rückstand das Kolophonium zurückbleibt.

Es ist eine farblose, eigentümlich und unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei etwa  $160^{\circ}$  siedet. Es löst Phosphor, Schwefel, Harze, Kautschuck und wird in den Gewerben zu Harz- und Oelfirnissen benutzt. Man unterscheidet: das deutsche, von *Pinus sylvestris* und *Abies excelsa*, das französische, von *Pinus maritima*, das venetianische, von *Larix europaea*, das englische, von *Pinus australis* etc., das russische und das schwedische Terpentinöl stammen auch von *Pinus sylvestris*.

An der Luft nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf, wird dick und verharzt. Der absorbierte Sauerstoff zeigt alle Reaktionen des Ozons. Durch stark oxydierende Stoffe, z. B. rauchende Salpetersäure, wird es entzündet. — Mit Wasser, besser mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit in Berührung, nimmt es  $2\text{H}_2\text{O}$  auf und verwandelt sich in eine krystallisierende Substanz, Terpin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , welches mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in grossen Tafeln krystallisiert, Terpinhydrat, bei  $100^{\circ}$  wasserfrei wird, bei  $105^{\circ}$  schmilzt und in Nadeln sublimiert. — Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es tiefgreifend zersetzt, es entsteht Blausäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Terephthalsäure und Terebinsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Aus dem Terpentinölbromid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$  (durch Einwirkung von Brom auf Terpentinöl erhalten), entsteht durch Abspaltung von  $2\text{HBr}$  p-Cymol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ .

**Rosenöl** ist der Hauptsache nach ein Gemenge eines festen Kohlenwasserstoffs,  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ , mit einem bei  $216^{\circ}$  siedenden Alkohol, welcher auch der Hauptbestandteil des Geraniumöls ist und Geraniol heisst. Derselbe,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  zusammengesetzt, ist ein Alkohol der Fettreihe, welcher bei der Oxydation in einen Aldehyd,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , und in eine Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (Geraniolsäure) übergeht.

Der Aldehyd,  $C_{10}H_{16}O$  (Geranial), kommt auch im Citronenöl und namentlich im Lemongrasöl vor und heisst Citral. Mit Aceton vereinigt sich das Citral unter Wasserabspaltung zu einem Keton: Pseudojonon,  $C_{13}H_{20}O$ , welches sich leicht umlagert zu dem gleich zusammengesetzten Jonon. Das Pseudojonon ist ebenso wie das Citral und das Geraniol ein ungesättigter Fettkörper, dagegen ist das Jonon, welches in zwei Modifikationen, als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon entsteht, ein hydriertes Benzolderivat. Es ist isomer dem in der Veilchenwurzel vorkommenden Iron,  $C_{13}H_{20}O$ , welches der Träger des Veilchenduftes ist, und besitzt auch denselben Geruch wie dieses.

In naher Beziehung zu den ätherischen Oelen stehen die sogen. Kampher.

In den Höhlungen alter Stämme eines auf Sumatra und Borneo wachsenden Baumes (*Dryobalanops Camphora*) findet sich Borneokampher oder Borneol,  $C_{10}H_{18}O$ , ein bei  $206^{\circ}$  schmelzender, bei  $212^{\circ}$  siedender Körper, der brennend schmeckt, den eigentümlichen Kamphergeruch zeigt, in Wasser unlöslich ist und die Polarisationssebene nach rechts dreht. Mit Chlorwasserstoffsäure liefert er ein Chlorid,  $C_{10}H_{17}Cl$ , mit anderen Säuren esterartige Verbindungen. Durch Salpetersäure wird er in gemeinen Kampher übergeführt. Im Baldrianöl kommt ein linksdrehendes und ein inaktives Borneol vor.

Kampher, *Camphora*, Japankampher,  $C_{10}H_{16}O$ , findet sich im Kampherbaum (in China und Japan einheimisch), bildet eine weisse durchscheinende Masse, riecht eigentümlich, schmeckt brennend, schmilzt bei  $175^{\circ}$  und siedet bei  $205^{\circ}$ . Er lässt sich mit dem Messer schneiden, doch schwer pulverisieren, leichter nach dem Anfeuchten mit Alkohol. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure, konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure löslich. Kleinere Partikel schwimmen auf Wasser mit rotierender Bewegung. Beim Erhitzen verbrennt er mit russender Flamme. Er dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationssebene nach rechts.

Im Oel von *Matricaria Parthenium* findet sich linksdrehender Kampher, und aus Camphen kann man inaktiven Kampher darstellen.

Mit Brom vereinigt sich Kampher zu dem Additionsprodukt  $C_{10}H_{16}Br_2O$ , das durch Destillation unter Austritt von  $HBr$  in  $C_{10}H_{15}BrO$ , Monobromkampher, sich verwandelt.

Durch wasserentziehende Substanzen (Phosphorsäure, Zinkchlorid) wird Kampher in p-Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , verwandelt, gleichzeitig

aber auch tiefgreifend zersetzt, indem sich Methylbenzol (Toluol), Dimethylbenzol (Xylol), Trimethylbenzol (Pseudocumol) bilden.

Bei 300° mit Kalilauge digeriert, nimmt er die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich in Kampholsäure,  $C_{10}H_{18}O_2$ .

Durch Einwirkung von Natrium verwandelt er sich in Borneokampher,  $C_{10}H_{18}O$ . Zuerst bildet sich die Natriumverbindung sowohl des Borneokamphers, als auch des Kamphers selbst:  $2 C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{17}NaO + C_{10}H_{15}NaO$ , von denen die erstere durch die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser in Borneokampher zerlegt wird.

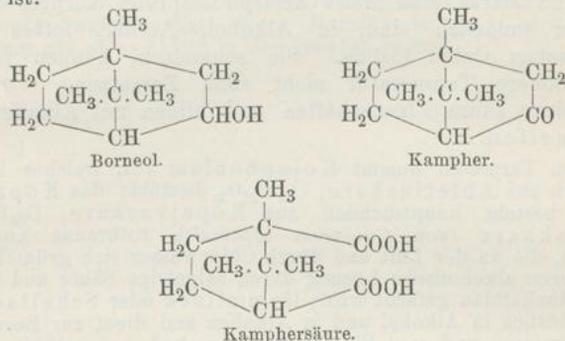
Durch Erhitzen mit Jod geht Kampher in Cymolphenol oder Carvacrol,  $C_{10}H_{14}O$ , über:  $C_{10}H_{16}O + J_2 = C_{10}H_{14}O + 2HJ$ .

Mit Salpetersäure gekocht, liefert der Kampher **Kamphersäure**,  $C_{10}H_{16}O_4$ , welche bei 187° schmilzt, rechtsdrehend ist und leicht in ihr bei 221° schmelzendes Anhydrid übergeht.

Bei weiterer Oxydation geht die Kamphersäure in **Kamphoronensäure** (Trimethyltricarbaldehydsäure),  $C_9H_{14}O_6$ , über.

Es giebt noch eine linksdrehende, eine inaktive Kamphersäure und drei Isokamphersäuren.

Die Konstitution des Borneols, des Kamphers und der Kamphersäure ist:



Dem Kampher isomer ist das Fenchon,  $C_{10}H_{16}O$ , in manchen Fenchelölen vorkommend, ein bei 6° erstarrendes, bei 192° siedendes Oel, welches zu einem Alkohol, Fenchylalkohol,  $C_{10}H_{18}O$  (bei 40° schmelzend, bei 201° siedend), reduziert werden kann. Das Fenchon verhält sich in chemischer Beziehung dem Kampher völlig gleich.

**Menthol**, *Menthakampher*,  $C_{10}H_{20}O$ , der wesentlichste Bestandteil des Pfefferminzöls, riecht nach Pfefferminz, schmilzt bei 42° und siedet bei 213°. Es ist ein Alkohol, welcher bei der Oxydation in das Keton Menthon,  $C_{10}H_{18}O$ , (bei 207° siedendes Oel), durch Salzsäure in das Chlorid,  $C_{10}H_{19}Cl$ , durch konzentrierte Schwefelsäure in den Kohlenwasserstoff Menthen,  $C_{10}H_{18}$ , übergeführt werden kann.

**Cineol**,  $C_{10}H_{18}O$ , kommt in vielen ätherischen Oelen vor und ist eine bei  $176^{\circ}$  siedende, kampherähnlich riechende Flüssigkeit. Durch Salzsäure wird es in Dipentendihydrochlorid,  $C_{10}H_{15}Cl_2$ , übergeführt.

**Terpineol**,  $C_{10}H_{16}O$ , entsteht aus Terpinhydrat, schmilzt bei  $35^{\circ}$  und siedet bei  $218^{\circ}$ .

An die ätherischen Oele schliessen sich die **Harze** an. Sie werden mit den ätherischen Oelen zugleich durch die Pflanzen ausgeschieden und sind entweder in ätherischen Oelen gelöst und heissen dann Balsame, oder sie sind mit Gummi gemischt und heissen Gummiharze oder Schleimharze. Da die ätherischen Oele beim Stehen an der Luft Sauerstoff aufnehmen und dabei eine konsistentere Form und dunklere Farbe annehmen, so werden auch die Balsame beim Stehen an der Luft allmählich hart.

Die Harze sind meist amorphe, spröde Körper, die in Wasser unlöslich sind, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. Sie schmelzen, können jedoch eine höhere Temperatur nicht ohne Zersetzung ertragen. Sie zeigen saure Eigenschaften und bilden mit Alkalien die Harzseifen.

Im Terpentin kommt Kolophonium vor, welches hauptsächlich aus Abietinsäure,  $C_{19}H_{25}O_2$ , besteht; das Kopaivaharz besteht hauptsächlich aus Kopaivasäure,  $C_{20}H_{30}O_2$ ; Guajakharz (von *Guajacum officinale*), rotbraune kugelige Massen, die an der Luft und durch Chlorwasser sich grün färben, und deren alkoholische Lösung durch salpetrige Säure und durch Ozon dunkelblau gefärbt wird; Gummilack oder Schellack ist leicht löslich in Alkohol und in Alkalien und dient zur Bereitung von Firnissen und von Siegellack; Perubalsam enthält neben Harz Zimtsäure, Cinnamöin und Styracin (s. S. 232); Storax enthält neben Harz Styracin, Zimtsäure und Styrol,  $C_8H_8$ ; Tolubalsam enthält neben verschiedenen Harzen Zimtsäure, Benzoësäure und ein bei  $170^{\circ}$  siedendes ätherisches Oel; Aloë, eine tiefbraune (aus *Aloë capensis*) oder rotbraune (aus *Aloë succotrina*) amorphe Masse, aus welcher Wasser das Aloïn (s. später) auflöst; Jalapenharz, eine gelblich braune Masse, und Mastix, hellgelbe Körner von balsamischem Geruch und Geschmack.

Gummiharze sind: Ammoniakgummi, der Milchsafte von *Dorema Ammoniacum*, aus gelben bis gelbbraunen Körnern bestehend und beim Schmelzen mit Kaliumhydrat neben flüchtigen Fettsäuren und Oxalsäure Resorein liefernd; Galbanumharz, der Milchsafte von *Ferula erubescens*; Stinkasant, *Asa foetida*, der

Milchsaft von *Scorodosma foetidum*, ein übelriechendes bräunliches Harz, das seinen Geruch einem bei  $135^{\circ}$  unter Zersetzung siedenden schwefelhaltigen Oele,  $C_{12}H_{22}S_2$ , verdankt; Euphorbium, von *Euphorbia resinifera*, dessen wirksamer Bestandteil *Euphorbon* ist; endlich Elemiharz, Gummigutt, Weihrauch und Myrrhe.

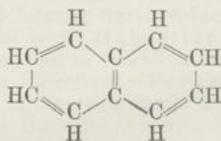
Den Harzen nahe verwandt ist der Kautschuk. Viele Bäume, besonders die Euphorbiaceen, liefern, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen Saft, der an der Luft allmählich zu einer elastischen Masse erhärtet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{10}H_{16}$ . Wird Kautschuk mit Schwefel behandelt, so wird er bedeutend elastischer, er heisst dann vulkanisierter Kautschuk. Aus Ostindien stammt ein dem Kautschuk sehr ähnlicher Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$ , die Guttapercha. Sie ist der Saft eines Baumes aus der Familie der *Sapoteen* und wird in ähnlicher Weise wie der Kautschuk gewonnen.

Fossile Harze sind Bernstein, welcher neben Harz ein Oel (Bernsteinöl) und Bernsteinsäure enthält; Asphalt oder Judenpech, wahrscheinlich durch Verharzung des Steinöls entstanden, schwarze, bei ca.  $100^{\circ}$  schmelzende Masse; und Ozokerit, welcher fast reines Paraffin ist und nach der Reinigung als „Ceresin“ in den Handel kommt.

## Naphtalin.

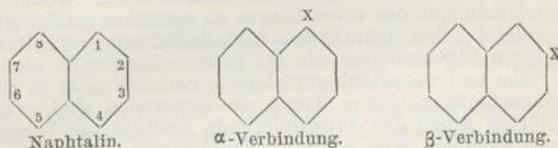
Im Steinkohlenteer findet sich in sehr reichlicher Menge ein Kohlenwasserstoff, welcher stets sich bildet, wenn organische Stoffe selbst der einfachsten Konstitution, wie z. B. Alkohol, Essigsäure, bei Luftabschluss zur Rotglut erhitzt, in vorzüglicher Quantität jedoch, wenn hoch konstituierte organische Stoffe bei Rotglut der trockenen Destillation unterworfen werden: **Naphtalin**,  $C_{10}H_8$ . Es bildet weisse, rhombische Blätter, besitzt unangenehmen Geruch und brennenden Geschmack, schmilzt bei  $79^{\circ}$  und siedet bei  $218^{\circ}$ . Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird es in Oxalsäure und Phtalsäure übergeführt:  $C_{10}H_8 + 8O = C_2H_2O_4 + C_8H_6O_4$ .

Seine Konstitution ist:



In einem Benzolring sind an zwei benachbarten Stellen die Wasserstoffe durch den zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest  $C_4H_4$  oder  $\text{—CH=CH—CH=CH—}$  vertreten. Dieses  $C_4H_4$  ist aber nichts anderes als ein Stück Benzolring, da die abwechselnd einfache und doppelte Bindung bei ihm wiederkehrt und es an den anderen Benzolring sich so anschliesst, dass ein neuer Benzolring entsteht. Dadurch gewährt das Naphtalin das Bild eines doppelten, sozusagen zusammengeschweissten Benzolringes.

Das Naphtalin vermag schon zwei Reihen von Monosubstituten zu liefern, je nachdem das den Wasserstoff vertretende Element (oder die Atomgruppe) in der Nähe der beiden wasserstofflosen Kohlenstoffatome sich befindet oder nicht. Bezeichnen wir das Naphtalin durch ein Doppelsechseck, die Orte der acht H durch eingeschriebene Ziffern und das substituierende Radikal mit X, so würden die beiden isomeren Verbindungen möglich sein:



Wenn zwei Wasserstoffatome im Naphtalin durch zwei miteinander identische Elemente oder Atomgruppen ausgetauscht sind, so sind zehn Isomere möglich, indem die beiden substituierenden Radikale die gegenseitige Stellung einnehmen können: 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 2:3; 2:6; 2:7; (2:4 ist identisch mit 1:3, 2:5 mit 1:6, 2:8 mit 1:7, was sofort einleuchtet, wenn man in anderer Richtung die Kohlenstoffatome zählt).

Sind die beiden in das Naphtalin für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Radikale untereinander verschieden, so sind vierzehn Isomere möglich. Es sind nämlich sieben Isomere möglich, wenn das eine der beiden Radikale in der  $\alpha$ -Stellung und ebenso sieben Isomere, wenn es sich in der  $\beta$ -Stellung befindet.

Bei Eintritt von mehr als zwei Atomgruppen ist selbstverständlich die Zahl der Isomeren noch weit grösser.

Die Verbindungen, welche durch Eintritt von zwei Radikalen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen entstehen, verhalten sich wie die Orthoderivate des Benzols. Ganz ähnlich verhalten sich in Bezug auf leichte Anhydridbildung und Kondensation die Verbindungen, welche die beiden H an den Kohlenstoffen 1 und 8 oder 4 und 5 ersetzt enthalten. Man bezeichnet diese Stellung als Peristellung.

Beim Einleiten von Chlor in Naphtalin entstehen Naphtalindichlorid,  $C_{10}H_8Cl_2$ , und Naphtalintetrachlorid,  $C_{10}H_6Cl_4$  (bei  $182^\circ$  schmelzend). Beim Destillieren spalten beide HCl ab und gehen in Mono- und Dichlornaphtalin über.

$\alpha$ -Monochlornaphtalin,  $C_{10}H_7Cl$ , siedet bei  $263^{\circ}$ ; 3-Chlornaphtalin, schmilzt bei  $61^{\circ}$  und siedet bei  $256^{\circ}$ .

Dichlornaphtalin,  $C_{10}H_6Cl_2$ , ist in allen zehn Isomeren bekannt.

Wenn Naphtalin in heisser alkoholischer Lösung mit Natrium versetzt wird, so entstehen Naphtalindihydrür,  $C_{10}H_{10}$  (bei  $15^{\circ}$  schmelzend, bei  $215^{\circ}$  siedend), und Naphtalintetrahydrür,  $C_{10}H_{12}$ , ein bei  $205^{\circ}$  siedendes Oel.

Leichter als das Naphtalin selbst vermögen die verschiedensten Naphtalinderivate vier Wasserstoffe aufzunehmen, wodurch die doppelten Bindungen des einen Ringes zu einfachen gelöst werden. Die so entstehenden Tetrahydronaphtalinderivate verhalten sich in allen ihren Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe und wesentlich verschieden von den nicht hydrierten Naphtalinverbindungen, aus denen sie entstanden sind, wenn sie im hydrierten Ringe das substituierende Radikal für Wasserstoff enthalten, dagegen wie echte Benzolderivate, wenn das substituierende Radikal im nicht hydrierten Ringe sich befindet. So z. B. ist das von  $C_{10}H_{12}$  sich herleitende  $C_{10}H_{11}OH$  ein sekundärer Alkohol oder ein Phenol, je nachdem das OH im hydrierten oder nicht hydrierten Ring sich befindet.

Durch Salpetersäure erhält man Nitrosubstitutionsprodukte: Nitronaphtalin,  $C_{10}H_7(NO_2)$ . Die  $\alpha$ -Verbindung bildet gelbe, rhombische, bei  $61^{\circ}$ , die  $\beta$ -Verbindung bei  $79^{\circ}$  schmelzende Krystalle. Die verschiedenen Di-, Tri- und Tetranitronaphtaline können übergangen werden.

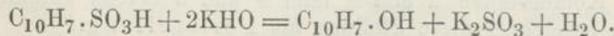
Die Salpetersäure wirkt jedoch nicht nur substituierend auf Naphtalin ein, sondern auch oxydierend, unter Sprengung der einen Seite des Naphtalindoppelringes und Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Naphtalin leicht in Sulfosäuren übergeführt.

$\alpha$ -Naphtalinsulfosäure entsteht bei niederer Temperatur, ist zerfliesslich und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^{\circ}$  in Schwefelsäure und Naphtalin.

$\beta$ -Naphtalinsulfosäure entsteht bei höherer Temperatur (bei  $160^{\circ}$ ), ist nicht zerfliesslich und zerfällt nicht beim Erhitzen mit Wasser.

Werden die Naphtalinsulfosäuren mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so wird die Gruppe  $SO_3H$  gegen OH ausgetauscht, und man erhält neben schwefligsaurem Kalium Naphtole:



$\alpha$ -Naphtol,  $C_{10}H_7(OH)$ , bildet bei  $94^{\circ}$  schmelzende und bei  $280^{\circ}$  destillierende Nadeln.  $\beta$ -Naphtol,  $C_{10}H_7(OH)$ , bildet bei  $122^{\circ}$  schmelzende, bei  $286^{\circ}$  siedende Blättchen.

Aus den beiden Naphtolen sind Aether, Sulfosäuren und Nitroprodukte in grosser Zahl dargestellt worden. Ein vom  $\alpha$ -Naphtol sich ableitendes Dinitronaphtol ist ein gelber Farbstoff (Naphtalingelb). Ebenso finden die Sulfosäuren der beiden Naphtole zur Darstellung von Azofarbstoffen (S. 212) vielfache Anwendung.

Von den 14 isomeren Naphtolsulfosäuren, welche sämtlich bekannt sind und zur Bereitung von Farbstoffen Anwendung finden, besitzt die Naphtolsulfosäure 1:8 dadurch Interesse, dass sie in freiem Zustande in ihr inneres Anhydrid,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup \end{matrix}$ , Naphtolsulton übergeht.

Durch Natrium können die beiden Naphtole in Tetrahydro-naphtole,  $C_{10}H_{11}OH$ , übergeführt werden, und zwar nimmt lediglich der hydroxylfreie Ring die 4H auf.

Dioxy-naphtaline,  $C_{10}H_6(OH)_2$ . Es sind alle theoretisch möglichen Isomeren bekannt. Sie werden entweder durch Reduktion der Naphtochinone oder durch Schmelzen von Naphtalindisulfosäuren bezw. von Naphtolsulfosäuren mit Kaliumhydroxyd erhalten.

**Naphtochinone**,  $C_{10}H_6O_2$ .  $\alpha$ -Naphtochinon, durch Oxydation des Naphtalins oder Amido- $\alpha$ -Naphtols mit Chromsäure darstellbar, bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei  $125^{\circ}$  und ist in Alkohol, Aether und Eisessig löslich.  $\beta$ -Naphtochinon, durch Oxydation des Amido- $\beta$ -Naphtols erhalten, bildet rote, bei  $115^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

$\alpha$ -Naphtochinon ist  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO-CH \\ \diagdown CO-CH \end{matrix}$ ,  $\beta$ -Naphtochinon  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot CO \\ \diagdown CH=CH \end{matrix}$ .

Durch Destillation von naphtalinsulfosaurem Kalium mit Cyankalium erhält man Cyannaphtalin,  $C_{10}H_7CN$ .

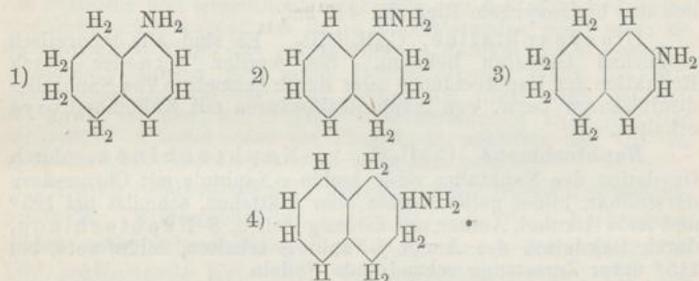
$\alpha$ -Cyannaphtalin,  $C_{10}H_7.CN$ , bei  $37^{\circ}$  schmelzend und bei  $298^{\circ}$  siedend, bleibt einmal geschmolzen auch nach dem Erkalten längere Zeit flüssig.  $\beta$ -Cyannaphtalin schmilzt bei  $66^{\circ}$  und siedet bei  $305^{\circ}$ . Durch Kochen mit Kali gehen beide Cyanide in die entsprechenden Carbonsäuren (Naphtoësäuren) über.

$\alpha$ -Naphtoësäure,  $C_{10}H_7.CO_2H$ , schmilzt bei  $160^{\circ}$ ;  $\beta$ -Naphtoësäure schmilzt bei  $184^{\circ}$ .

**Naphtylamine**,  $C_{10}H_7NH_2$ .  $\alpha$ -Naphtylamin, durch Reduktion des Nitronaphtalins darstellbar, schmilzt bei  $50^{\circ}$ , riecht unangenehm und wird durch oxydierende Substanzen dunkel gefärbt;  $\beta$ -Naphtylamin, durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol mit Ammoniak darstellbar, schmilzt bei  $112^{\circ}$  und ist geruchlos. Bei Gegenwart von schwefligsaurem Ammonium werden beide Naphtole sehr leicht durch Ammoniak in Naphtylamine übergeführt. Beide Amidonaphtaline, namentlich aber deren Sulfosäuren, finden zur Darstellung vieler Azofarbstoffe mannigfache Anwendung.

Die Amidoderivate des Naphtalins werden durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen übergeführt, z. B. salzsaures Naphtylamin durch salpetrigsaures Natrium in Diazonaphtalinchlorid,  $C_{10}H_7N=Cl$ . Ebenso können sie in Azoverbindungen, Hydrazoverbindungen, Hydrazinverbindungen übergeführt werden. Diese Naphtalinderivate verhalten sich wie die entsprechenden Benzolderivate und können deshalb hier übergangen werden.

Die beiden Naphtylamine sind durch Natrium bei Gegenwart von Alkohol in Tetrahydronaphtylamine verwandelt worden, und zwar ist es gelungen, bei beiden sowohl den die Amidogruppe besitzenden Ring als auch den anderen zu reduzieren. Man kennt also vier Tetrahydronaphtylamine, deren Konstitution durch folgende Formeln, bei denen die C nicht gezeichnet sind, anschaulich werden:



Die Verbindungen 1 und 3 verhalten sich vollständig wie die Naphtylamine selbst, sie liefern mit salpetriger Säure Diazoverbindungen und mit anderen Diazoverbindungen Azofarbstoffe. Die Verbindungen 2 und 4 dagegen verhalten sich wie Aminbasen der Fettreihe, sie geben mit salpetriger Säure ein schwer zersetzliches Salz, aber keine Diazoverbindung und mit aromatischen Diazoverbindungen keine Azofarbstoffe.

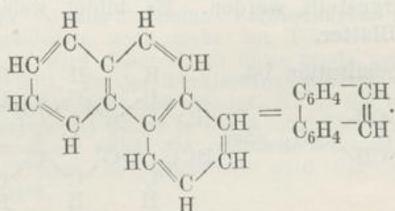
Unterchlorige Säure wirkt auch Doppelverbindungen der einen Hälfte lösend, man erhält zunächst  $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ :  $C_{10}H_8 + 2HClO = C_{10}H_{10}Cl_2O_2$ , welches durch Kallilauge seine beiden Cl gegen 2 OH austauscht und  $C_{10}H_8(OH)_4$ , Naphtenalkohol, bildet.

Neben dem Naphtalin kommen im Steinkohlenteer Methylnaphtalin,  $C_{10}H_7 \cdot CH_3$ , Dimethylnaphtalin etc., wahrscheinlich stets in mehreren Modifikationen vor. Es sind hochsiedende Oele.

Wie im Naphtalin zwei Benzolringe miteinander verschweisst sind, so sind in dem im Steinkohlenteer vorkommenden Inden,  $C_9H_8$ , ein sechsgliedriger Benzolring und ein fünfgliedriger Ring miteinander verschweisst:  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ CH_2 \end{matrix} > CH$ . Es ist ein bei  $178^{\circ}$

siedendes Oel. In ihm sind die beiden H des  $\text{CH}_2$  am leichtesten ersetzbar. Durch Reduktion geht es in Hydrinden,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$  (bei  $177^\circ$  siedend), über.

Wie beim Naphtalin eine eigentümliche Verdoppelung des Benzolringes anzunehmen ist, so können noch mehrere solcher Fortsetzungen des Benzolringes gedacht werden. Da der Benzolring aus drei Paaren von Kohlenstoffatomen besteht, die untereinander durch doppelte Bindung verkettet sind ( $\text{C}=\text{C}$ ), und von denen, wie wir beim Naphtalin gesehen haben, ein Paar benutzt wird, um mit dem Rest  $\text{C}_4\text{H}_4$  sich zu vereinigen, so wird, wenn wir ein zweites Paar Kohlenstoffatome des Benzolkerns ebenfalls ihre beiden H gegen die Gruppe  $\text{C}_4\text{H}_4$  austauschen lassen, ein Körper von der Struktur erzeugt:



Dieser Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  heisst Phenanthren.

Es ist wie das Benzol und das Naphtalin ein Bestandteil des Steinkohlenteers und wird auch erhalten, wenn Dibenzyl,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , oder Stilben,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in Dampfform durch stark glühende Röhren geleitet werden. Es krystallisiert in Blättchen, die bei  $100^\circ$  schmelzen und bei  $340^\circ$  sieden. Durch Oxydation geht es in sein Chinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$

$= \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \end{array}$  (orangegelbe, bei  $198^\circ$  schmelzende Nadeln), und

in eine Dicarbonsäure, Diphensäure (Diphenyldicarbonsäure),  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , über, welche ihrerseits in Diphenyl,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , umgewandelt werden kann.

Methylisopropylphenanthren ist das im Teer harzreicher Nadelhölzer vorkommende Reten,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ , welches bei

98° schmilzt, bei 394° siedet und leicht in sein Chinon,  $C_{18}H_{16}O_2$ , übergeführt werden kann.

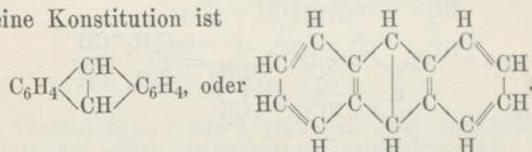
Ein weiterer phenanthrenartig konstituierter, im Steinkohlenteer vorkommender Kohlenwasserstoff ist

**Chrysen**,  $C_{18}H_{12} = \begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \\ C_{10}H_6-CH \end{matrix}$  (also Phenanthren, in welchem statt eines Benzolrestes ein Naphtalinrest enthalten ist). Es schmilzt bei 250°, destilliert in Rotglut und krystallisiert in farblosen Blättchen, ist aber gewöhnlich gelb gefärbt. Durch Chromsäure wird es in Chrysochinon,  $C_{18}H_{10}O_2$ , übergeführt.

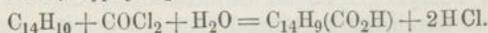
**Picen**,  $C_{22}H_{14} = \begin{matrix} C_{10}H_6-CH \\ | \\ C_{10}H_6-CH \end{matrix}$ , im Braunkohlenteer enthalten, schmilzt bei 364°.

Isomer dem Phenanthren ist das **Anthracen**, von welchem eine Reihe wichtiger Farbstoffe und anderer Pflanzenstoffe sich herleitet. Es ist ein Bestandteil des Steinkohlenteers und kann durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° dargestellt werden. Es bildet weisse, bei 213° schmelzende Blätter.

Seine Konstitution ist



Anthracen wird durch Natriumamalgam in Dihydroanthracen,  $C_{14}H_{12}$ , durch Chlor in Anthracenbichlorid,  $C_{14}H_{10}Cl_2$ , verwandelt. Brom erzeugt Dibromanthracentetrambromid,  $C_{14}H_8Br_2 \cdot Br_4$ , Chlorkohlenoxyd,  $COCl_2$ , Anthracencarbonsäure,  $C_{14}H_9CO_2H$ :



**Anthrachinon**,  $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4$ , entsteht beim Erhitzen von Anthracen mit Chromsäure, bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 285° und siedet bei 382°. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert es Anthrachinonsulfosäure,  $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$ , deren Kalium- oder Natriumsalz mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, unter gleichzeitiger Oxydation die Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe austauscht, so dass ein Körper  $C_{14}H_6(OH)_2O_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_2(OH)_2$ . (1. 2) entsteht, Dioxyanthrachinon oder Alizarin.

**Alizarin**,  $C_{14}H_8O_4$ , der wichtige Farbstoff der Krappwurzel, kommt in der Pflanze als Glycosid vor, aus welchem es durch eine Art Gärung entsteht.

In der Krappwurzel (*Rubia tinctorium*) ist Ruberythrin,  $C_{26}H_{28}O_{14}$ , enthalten, welches durch Fermente oder durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Zucker und Alizarin zerfällt:  $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4$ .

Alizarin krystallisiert mit  $3H_2O$  in gelbroten Prismen, die bei  $100^\circ$  unter Wasserverlust rot werden und bei stärkerem Erhitzen in roten Nadeln sublimieren. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich, dagegen löst es sich leicht in Alkalien mit purpurroter Farbe auf. Die alkalische Lösung zeigt schöne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure ist es, ohne Veränderung zu erleiden, mit roter Farbe löslich und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Hydroalizarin,  $C_{14}H_{10}O_4$ , verwandelt, durch Salpetersäure in ein Nitroprodukt.

Das Alizarin zeigt die Eigenschaften einer Säure, es verbindet sich mit Basen und verdankt dieser Eigenschaft seine Löslichkeit in Alkalien. Seine Verbindungen mit alkalischen Erden sind unlöslich, noch mehr mit Thonerde und Eisenoxyd (Krapplacke), es wird daher durch diese Stoffe aus seiner Lösung in Alkalien gefällt. In der Türkischrot-Färberei wird die Thonerdeverbindung des Alizarins erzeugt, indem die mit Alaunlösung getränkten (gebeizten) Zeuge in die Alizarinlösung gelegt werden, so dass in der Faser selbst die unlösliche Verbindung sich bildet.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das Alizarin zu Anthracen reduziert.

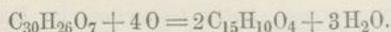
Neben Alizarin kommt in der Krappwurzel ein Trioxyanthrachinon vor: **Purpurin**,  $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$  (1. 2. 4). Es entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des künstlichen Alizarins, ist in Wasser und Alkalien löslich (auch seine Thonerdeverbindung ist löslich) und färbt auf Thonerdebeize scharlachrot.

Durch Erhitzen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure erhält man höher hydroxylierte Anthrachinone, welche als Alizarinbordeaux bekannte Farbstoffe Verwendung finden.

Dem Alizarin homolog ist ein in den Wurzeln des Rhabarbers vorkommender gelber Farbstoff, **Chrysophansäure**,  $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$ , welche als leicht in Zucker und die Säure spaltbares Glycosid, Chrysophan,  $C_{27}H_{30}O_{14}$ , enthalten ist, in gelbroten, bei  $162^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisiert und durch Erhitzen mit Zinkstaub zu Methylantracenen reduziert wird.

Im Goa- oder Arrarobapulver (einer pulverigen Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger in Indien und Brasilien einheimischen Bäume) (*Arrarobo*, *Angelim amargoso*) befindet sich als Hauptbestandteil eine in gelben Blättchen oder Nadeln krystallisierende Verbindung, das **Chrysarobin**,  $C_{30}H_{26}O_7$ , welches bei

178° schmilzt, in sehr verdünnter Kalilauge unlöslich ist, in stärkerer Lauge mit gelber Farbe sich löst und in dieser Lösung Sauerstoff aus der Luft anzieht und dabei in Chrysophansäure sich verwandelt:



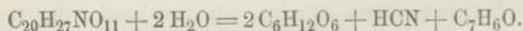
Man benutzt das Chrysarobin wegen seiner Sauerstoff absorbierenden Eigenschaft als Mittel gegen Hautflechten etc.

Neben Chrysophansäure ist in geringer Menge im Rhabarber das dem Purpurin homologe Emodin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , enthalten.

### Glycoside.

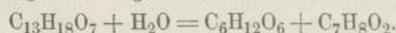
Glycoside sind in den Pflanzen vorkommende Verbindungen von Zucker (meist Traubenzucker) mit anderen Stoffen, welche durch die Einwirkung von Fermenten, von Säuren und Alkalien in ihre Bestandteile zerfallen. Da die meisten Pflanzen solche Fermente enthalten, so findet dieser Zerfall der Glycoside in Zucker und den anderen Bestandteil schon statt, wenn die zerkleinerten Pflanzen mit Wasser längere Zeit in Berührung bleiben. Wir haben bereits früher einige Glycoside kennen gelernt, z. B. Ruberythrin säure, die Verbindung von Zucker mit Alizarin etc.

**Amygdalin**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$ , kommt in den bitteren Mandeln, in den Kirschlorbeerblättern, in den Kernen der Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen etc. vor und wird aus den entfetteten bitteren Mandeln durch Auskochen mit Weingeist gewonnen. Es bildet glänzende Blättchen, besitzt schwach bitteren Geschmack und wird durch das in den Mandeln enthaltene Emulsin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zerlegt:



Beim Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniakentwicklung in Amygdalinsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_{13}$ , über (die CN-Gruppe wird in die COOH-Gruppe übergeführt).

**Salicin**,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$ , kommt in der Weidenrinde und in der Rinde mancher Pappelarten vor und bildet kleine glänzende, bitter schmeckende Prismen, die bei 198° schmelzen und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Durch Fermente, z. B. Emulsin, zerfällt es in Zucker und Salicylalkohol (Saligenin), durch verdünnte Säuren in Zucker und Saliretin, eine harzige, durch Zersetzung des Saligenins entstandene Substanz:

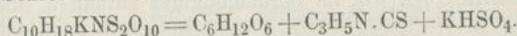


**Coniferin**,  $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ , findet sich im Cambialsaft der Coniferen, bildet glänzende Nadeln, schmilzt bei  $185^{\circ}$  und ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich. Durch Fermente spaltet es sich in Zucker und Coniferylalkohol,  $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_3(OH) \cdot (OCH_3) \cdot C_3H_4OH$ , durch Oxydation wird es in Zuckervanillinsäure,  $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O$ , übergeführt.

**Aesculin**,  $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$ , kommt in der Rosskastanie vor, bildet schwach bitter schmeckende Prismen und wird durch Säuren in Zucker und Aesculetin,  $C_9H_6O_4 + H_2O$ , gespalten.

**Quercitrin**,  $C_{36}H_{38}O_{20}$ , kommt in der Rinde von *Quercus tinctoria* vor und ist ein gelbes Pulver, welches mit Säuren in Isodulcit,  $C_6H_{12}O_5$ , und in Quercetin,  $C_{24}H_{16}O_{11}$ , zerfällt. Letzteres, welches auch im Thee und in anderen Pflanzen vorkommt, ist ein gelbes Pulver und zerfällt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Phloroglucin und Quercetinsäure,  $C_{18}H_{12}O_9$ .

**Myronsäure**,  $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$ , ist als Kaliumsalz im schwarzen Senfsamen enthalten, bildet kleine, seidenglänzende Nadeln und zerfällt durch das im Senfsamen enthaltene Ferment Myrosin in Zucker, Senföl und saures schwefelsaures Kalium:



**Convolvulin**,  $C_{31}H_{50}O_{16}$ , in der Jalapawurzel enthalten, ist eine amorphe, bei  $150^{\circ}$  schmelzende Masse, die durch Fermente in Zucker und Convolvulinol,  $C_{13}H_{24}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ , zerfällt. Neben Convolvulin kommt in derselben Wurzel das Jalapin,  $C_{34}H_{56}O_{16}$ , vor, welches in Zucker und Jalapinol,  $C_{16}H_{30}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ , zerfällt.

**Saponin**,  $C_{22}H_{54}O_{18}$ , kommt in der Seifenwurzel vor und ist ein weisses Pulver, dessen Staub heftiges Niesen bewirkt, und dessen Lösung selbst bei grosser Verdünnung wie Seifenwasser schäumt. Es zerfällt in Zucker und Sapogenin,  $C_{14}H_{22}O_2$ .

**Glycyrrhizin**,  $C_{44}H_{63}NO_{18}$ , in der Süssholzwurzel als Ammoniumsalz enthalten, ist ein weisses Pulver, welches durch Säuren in Zucker und harzartiges Glycyrrhetin zerfällt.

**Digitalin**, der wirksame Stoff in *Digitalis purpurea*, ist ein Gemisch verschiedener Stoffe, unter denen das sehr stark wirkende Digitoxin und die kaum wirksamen Glycoside Digitonin und Digitalein hervorzuheben sind. Es bildet kleine, farblose Krystalle, ist sehr wenig in Wasser, leicht in heissem Weingeist und Chloroform löslich und zerfällt durch verdünnte Säuren in Zucker und amorphes Digitalretin. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure oder Phosphorsäure färbt es sich grün.

## Farbstoffe.

Die natürlichen Farbstoffe sind sowohl tierischen wie pflanzlichen Ursprungs, in letzterem Falle meist nicht fertig gebildet, sondern in Form von Glycosiden in den Pflanzen enthalten, und entstehen durch Gärung oder durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien auf die Pflanzenstoffe.

Durch oxydierende Mittel werden die Farbstoffe zerstört, so durch Ozon der Luft und durch Chlor (Chlorbleiche, Rasenbleiche).

**Hämatoxylin**,  $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ , im Campechholz (*Haematoxylon campechianum*) enthalten, bildet gelbe, durchsichtige, süßlich schmeckende Prismen, die in Alkalien mit purpurroter Farbe sich lösen. Seine Lösung in Ammoniak oxydiert sich an der Luft sehr rasch und verwandelt sich in das Ammoniumsalz eines roten Farbstoffs, Hämateïn,  $C_{16}H_{10}O_5$ .

**Santalin**,  $C_{15}H_{14}O_5$ , im Sandelholz enthalten, bildet rote mikroskopische Krystalle und löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

**Brasilin**,  $C_{16}H_{14}O_5$ , im Fernambukholz enthalten, bildet farblose Prismen, die beim Stehen an der Luft sich gelb, schliesslich rotgelb färben und in verdünnter Natronlauge mit karminroter Farbe sich lösen. Durch Säuren wird die alkalische Lösung entfärbt. Durch Salpetersäure wird es zu Trinitroresorcin oxydiert, und bei der trockenen Destillation liefert es reichlich Resorcin. In alkalischer Lösung oxydiert es sich an der Luft zu Brasileïn,  $C_{16}H_{12}O_5$ , welches silberglänzende Blättchen bildet und in Alkalien mit purpurroter Farbe löslich ist.

**Carthamin**,  $C_{14}H_{16}O_7$ , im Safflor (*Carthamus tinctorius*) enthalten, ist ein dunkelrotes, grünschillerndes Pulver, in Alkalien mit gelbroter Farbe löslich und in dieser Lösung leicht veränderlich. Es liefert, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, Protocatechusäure,  $C_6H_3(CO_2H)(OH)_2$ .

**Polychroit**,  $C_{48}H_{60}O_{12}$ , im Safran (*Crocus sativus*) enthalten, ist orangerot und zerfällt durch Säuren in Zucker, ein Oel  $C_{10}H_{14}O$  und einen roten Körper Crocin,  $C_{16}H_{18}O_6$ .

In der Curcuma kommt ein gelber Farbstoff vor, **Curcumin**,  $C_{10}H_{10}O_3$ , welcher bei  $165^{\circ}$  schmilzt und in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit braunroter Farbe sich löst. Mit Curcumin gelb gefärbtes Papier wird daher durch alkalisch reagierende Flüssigkeiten braunrot, nach dem Trocknen violett. Durch Säuren wird es wieder gelb. Wird ein solches Papier mit Borsäurelösung befeuchtet und getrocknet, so wird es orangerot, und diese Farbe wird durch Säuren nicht verändert, durch verdünnte Alkalien aber blau.

In der Cochenille, dem Weibchen des Insekts *Coccus cacti*, kommt der rote Farbstoff **Carminsäure**,  $C_{17}H_{15}O_{10}$  vor, welcher mit

Salpetersäure gekocht die Nitrococcussäure,  $C_6H_5(NO_2)_3O_3$   
 $= C_6(NO_2)_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot CO_2H$ , liefert.

Der am meisten verbreitete Farbstoff ist das die Blätter der Pflanze grün färbende **Chlorophyll, Blattgrün**. Es ist sehr unbeständig und geht sehr leicht in einen gelben Farbstoff über.

### Bitterstoffe.

Wegen ihres Geschmacks hat man früher zahlreiche, verschiedenen Klassen angehörende Substanzen unter dem Namen „Bitterstoffe“ zusammengefasst. Zu ihnen gehören viele Glycoside. Nicht völlig erforscht sind folgende wichtige Pflanzenstoffe.

**Aloin**,  $C_{15}H_{16}O_7$ , der wirksame Bestandteil der Aloë, bildet kleine, farblose, süsslich bitter schmeckende Krystalle mit verschiedenem Wassergehalt. Es wird leicht amorph. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert es Chrysamminsäure,  $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2(OH)_2$ , goldgelbe, schwer lösliche Blättchen; beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Alorcinsäure,  $C_9H_{10}O_3 + H_2O$ , (bei  $115^\circ$  schmelzend), ferner Orcin, Paroxybenzoësäure und Oxalsäure.

**Santonin**,  $C_{15}H_{18}O_3$ , im Wurmsamen (*Flores cinæe*) enthalten, bildet farblose, bei  $170^\circ$  schmelzende Blättchen. Es ist das Laktone der Santoninsäure,  $C_{15}H_{20}O_4$ , in welche es sehr leicht durch Basen übergeführt wird. **Santoninsaures Natrium**,  $C_{15}H_{19}NaO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ , farblose rhombische, Krystalle, liefert auf Zusatz von Säuren zunächst Santoninsäure, welche leicht unter Abspaltung von Wasser in Santonin übergeht. Sowohl Santonin als santoninsaures Natrium färben sich am Licht allmählich gelb.

**Pikrotoxin**,  $C_{30}H_{34}O_{13}$ , in den Kokkelskörnern enthalten, zerfällt sehr leicht in das sehr giftige Pikrotoxinin,  $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ , und in das nicht giftige Pikrotoxin,  $C_{15}H_{18}O_7$ .

**Quassiin**,  $C_{10}H_{12}O_3$ , der bittere Bestandteil des Quassiaholzes, bildet farblose äusserst bitter schmeckende Blättchen, die wenig im Wasser, leicht in Weingeist löslich sind.

**Cantharidin**,  $C_{10}H_{12}O_4$ , ist in den spanischen Fliegen enthalten, schmilzt bei  $218^\circ$ , ist in Wasser unlöslich und erzeugt, auf die Haut gebracht, Blasen.

**Kossin**,  $C_{26}H_{22}O_5$ , der wirksame Stoff des Kosso, ist ein eigentümlich riechendes, bitter kratzend schmeckendes, gelbliches Pulver.

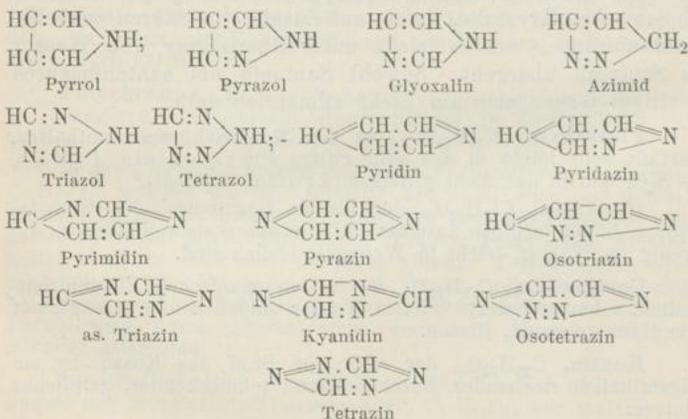
## Heterocyklische Verbindungen.

Wir haben bisher nur solche cyclische Verbindungen besprochen, deren zu einem Ring zusammengeschlossene Glieder lediglich aus Kohlenstoffatomen bestehen und gelangen nun zu denjenigen, in deren Ring sich neben Kohlenstoff noch andere Elemente befinden. Wie bereits auf S. 183 bemerkt worden ist, haben wir eine Anzahl derartiger Verbindungen unter den Fettkörpern abgehandelt, so das

Aethylenoxyd,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ , die Anhydride zweibasischer Säuren,

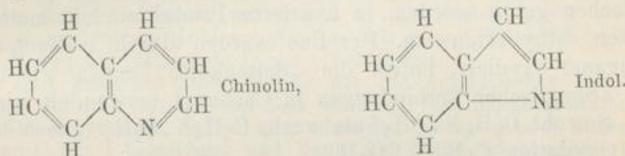
z. B. Bernsteinsäureanhydrid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{O}$ . Von besonderer

Wichtigkeit sind diejenigen Verbindungen, in deren Ring, der, wie früher schon mitgeteilt ist, meist aus fünf oder sechs Gliedern besteht, Stickstoff enthalten ist. Bekannt sind folgende Verbindungsreihen, in deren fünf- oder sechsgliedrigem Ring ein bis vier Stickstoffatome enthalten sind:



Statt des Stickstoffs kann Sauerstoff oder Schwefel oder Selen in dem Ring vorhanden sein, so dass bei teilweisem Ersatz des Stickstoffs durch diese Elemente eine grosse Mannigfaltigkeit der Verbindungsklassen resultiert.

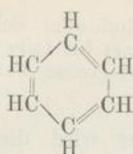
Aber noch erheblich vergrössert wird diese Mannigfaltigkeit dadurch, dass, so wie im Naphtalin zwei Benzolringe, im Inden ein Benzol- und ein fünfgliedriger Ring, im Phenanthren etc. mehrere solcher Ringe miteinander verschweisst sind, auch alle diese Körperklassen gleichzeitig mit einem Benzol- oder Naphtalinring etc. derartig verbunden sein können, dass zwei benachbarte Wasserstoffatome der letzteren durch den zweiwertigen Rest der ersteren ausgetauscht sein können, z. B.



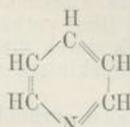
Wir beginnen mit der wichtigsten Körperklasse, dem Pyridin und seinen Derivaten.

### Pyridinbasen.

Bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen entstehen ausser aromatischen Stoffen noch diesen ähnlich konstituierte stickstoffhaltige Substanzen, unter denen Pyridin und Pyrrol und deren Derivate von hervorragender Bedeutung sind. Sie kommen deshalb im Steinkohlenteer und namentlich in dem durch Erhitzen tierischer Substanzen sich bildenden Teer, aus welchem durch Destillation das Tieröl (Knochenöl) gewonnen wird, vor. Da Pyridin und seine Derivate Basen sind, so können sie aus dem Teer durch Ausschütteln mit verdünnten Säuren ausgezogen werden. Sie haben eine den aromatischen Stoffen ähnliche Konstitution. Denkt man sich ein CH des Benzols durch das dreiwertige Stickstoffatom ausgetauscht, so gelangt man zu dem Formelbild des Grundkörpers, des Pyridins,  $C_5H_5N$ :



Benzol.

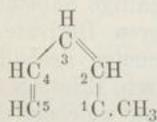
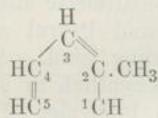
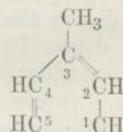


Pyridin.

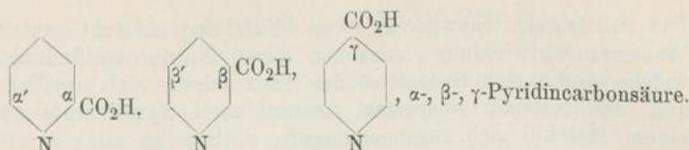
Sie besitzen eigentümlichen durchdringenden Geruch und bitteren Geschmack, sind in ihren niederen Gliedern mit Wasser mischbar, in den höheren darin löslich. In ihnen ist der Wasserstoff weit schwieriger ersetzbar als im Benzol, dagegen nehmen sie leichter Wasserstoff auf und verwandeln sich, indem die doppelten Bindungen des Pyridinringes zu einfachen gelöst werden, in hydrierte Produkte. Die methylierten, äthylirten etc. Pyridine werden durch Kaliumpermanganat oxydiert, indem die „Seitenkette“ genau wie bei den aromatischen Verbindungen in Carboxyl verwandelt wird.

Sowohl  $C_5H_4N \cdot CH_3$  als auch  $C_5H_4N \cdot C_2H_5$  geben bei der Oxydation  $C_5H_4N \cdot CO_2H$ .

Wird im Pyridin Wasserstoff durch irgend welche Radikale ersetzt, so entstehen zahlreiche Isomere, weil nicht nur die gegenseitige Stellung der eingetretenen Radikale zueinander, sondern auch ihre Stellung zum Stickstoff von grossem Einfluss auf die Eigenschaften der entstandenen Verbindungen ist. So gibt es stets drei Isomere, wenn ein H des Pyridins durch ein Radikal ersetzt ist, z. B. drei Methylpyridine, Picoline genannt, wie folgende Formeln zeigen:

 $\alpha$ -Picolin. $\beta$ -Picolin. $\gamma$ -Picolin.

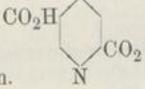
Der besseren Uebersicht wegen werden die Formeln für die Derivate des Pyridins gewöhnlich durch ein Sechseck ausgedrückt, an welchem die fünf Kohlenstoff- und die nicht ersetzten Wasserstoffatome nicht bezeichnet sind, sondern nur die eingetretenen Radikale und zur Erkennung ihrer Stellung das Stickstoffatom. So schreibt man z. B. die drei Pyridincarbonsäuren:



Sind zwei H des Pyridins durch zwei untereinander identische Radikale ersetzt, so sind sechs Isomere möglich (1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2.3, 2.4), zwölf Isomere dagegen sind möglich, wenn die beiden Radikale untereinander verschieden sind.

Diese so sehr zahlreichen Isomeren unterscheidet man dadurch, dass man die Stellung der substituierenden Radikale zum Stickstoff angiebt, indem man die beiden dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome mit  $\alpha$  und  $\alpha'$ , die beiden durch ein C vom N getrennten Kohlenstoffatome mit  $\beta$  und  $\beta'$ , endlich das dem N gegenüberstehende C mit  $\gamma$  bezeichnet.

Man kann sie auch ebenso wie die aromatischen Verbindungen dadurch bezeichnen, dass man die fünf Kohlenstoffatome mit Ziffern versieht, indem man eins der beiden dem N benachbarten C mit 1 bezeichnet und dann der Reihe nach zählt. So

wäre  als Pyridindicarbonsäure  $\alpha\beta'$  oder 1.4 zu be-  
nennen.

**Pyridin**,  $C_5H_5N$ , kann ausser aus dem Teer auch durch Oxydation von Piperidin, ferner aus Aethylallylamin erhalten werden. Es siedet bei  $115^\circ$ , bildet leicht Salze und wird durch Natrium in Dipyridyl,  $C_{10}H_8N_2$ , durch naszierenden Wasserstoff unter Aufnahme von 6H in Piperidin (s. später) übergeführt.

**Picolin**,  $C_6H_7N$ , die drei Isomeren (Siedepunkt  $130^\circ$ ,  $143^\circ$ ,  $144^\circ$ ) kommen im Teer vor und liefern bei der Oxydation die drei Pyridincarbonsäuren.

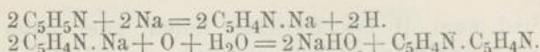
**Lutidine**,  $C_7H_9N$ . Die sechs Dimethylpyridine,  $C_5H_3N.(CH_3)_2$ , siedend zwischen  $142^\circ$  und  $170^\circ$ ; die drei Aethylpyridine,  $C_5H_4N.C_2H_5$ , zwischen  $148^\circ$  und  $166^\circ$ .

**Collidine**,  $C_8H_{11}N$ . Ein Methyläthylpyridin (1.4)  $C_5H_3N(CH_3)(C_2H_5)$ , Aldehydin, entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak und siedet bei  $178^\circ$ .

Die Pyridinbasen zeigen zwei bemerkenswerte Reaktionen:

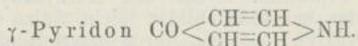
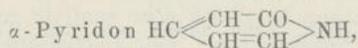
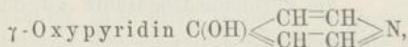
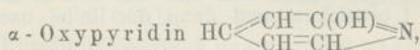
1) In Berührung mit naszierendem Wasserstoff vermögen sie noch sechs Atome Wasserstoff aufzunehmen, z. B.  $C_5H_5N + 6H = C_5H_{11}N$ . Dadurch entstehen Iminbasen, welche zum Teil in der Natur vorkommen.

2) Durch Einwirkung von Natrium entsteht unter Wasserstoffentwicklung zunächst eine Natriumverbindung, welche durch den Sauerstoff der Luft schnell sich oxydiert und das Natrium abspaltet, worauf zwei Pyridinreste zu einem Molekül sich zusammenlagern, z. B.:



Die so entstehenden Dipyridylbasen vermögen ihrerseits beim Zusammentreffen mit naszierendem Wasserstoff bis 8 Atome Wasserstoff aufzunehmen.

Oxyppyridine. Die drei Oxyppyridine,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{OH})\text{N}$ , sind gut krystallisierende, bei hoher Temperatur unzersetzt siedende Substanzen. Interessant ist, dass das  $\alpha$ - und das  $\gamma$ -Oxyppyridin in zweierlei Weise reagieren, nämlich sowohl als gewöhnliche, den Phenolen entsprechende Oxyppyridine, in welchen ein Hydroxyl sich befindet, als auch als Ketone der Dihydropyridine, in welchen ein NH vorhanden ist. Man bezeichnet die Verbindungen, wenn sie in letzterer Form auftreten, als Pyridone. Also



Beide Oxyppyridine liefern nämlich je zwei Aether, von denen die einen die Konstitution  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , die anderen die Konstitution  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}(\text{NC}_2\text{H}_5)$  besitzen. Das  $\beta$ -Oxyppyridin reagiert nur wie ein Phenol. In gleicher Weise verhalten sich verschiedene Di- und Trioxyppyridine. Letztere besitzen übrigens keine basischen Eigenschaften mehr.

Diejenigen Pyridinderivate, welche in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung ein Methyl enthalten, besitzen die Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu „Alkinen“ zu vereinigen: z. B.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{OH}$ , Picolylalkin;  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_3 + \text{CH}_3.\text{CHO} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CH}_3$  Picolylmethylalkin. Letztere Verbindungen spalten leicht Wasser ab, z. B.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$ .

Pyridincarbonensäuren. Die Pyridincarbonensäuren verhalten sich wie Säuren und Basen zugleich, d. h. sie vereinigen sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren zu Salzen. Daher

lösen sich dieselben leicht in Salzsäure und in Alkalien und geben damit wie auch mit den Schwermetallen gut charakterisierte Salze. Die Monocarbonsäuren werden durch Oxydation der drei Picoline erhalten und können am besten durch ihre Kupfersalze getrennt werden.

$\alpha$ -Pyridincarbonsäuren, Picolinsäure, schmilzt bei  $136^{\circ}$ ,  $\beta$ -Pyridincarbonsäure, Nicotinsäure auch durch Oxydation des Nicotins zu erhalten, schmilzt bei  $234^{\circ}$ ,  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure, Isonicotinsäure, schmilzt bei  $309^{\circ}$ . Durch naszierenden Wasserstoff werden sie wie die Picoline in Hexahydroverbindungen verwandelt. Ihre Ester sind unzersetzt siedende Oele, welche sich mit Essigester bei Gegenwart von Natriumalkoholat sehr leicht zu Pyridoylessigestern,  $C_5H_4N.CO.CH_2CO_2C_2H_5$ , dem Acetessigester entsprechenden Verbindungen vereinigen.

#### Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3N(CO_2H)_2$ .

1) Chinolinsäure (1. 2), durch Oxydation von Chinolin erhalten, schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei  $190^{\circ}$ ; 2) Cinchomeronsäure (2. 3), durch Oxydation von Chinin dargestellt, schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei  $266^{\circ}$ ; 3) Lutidinsäure (1. 3), schmilzt bei  $235^{\circ}$ ; 4) Isocinchomeronsäure (1. 4), schmilzt bei  $236^{\circ}$ ; 5) Dipicolinsäure (1. 5), schmilzt bei  $225^{\circ}$ ; 6) Dinicotinsäure (2. 4), schmilzt bei  $314^{\circ}$ . Von den zahlreichen anderen Pyridincarbonsäuren sei nur die durch Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure entstehende Uvitoninsäure, Methylpyridindicarbonsäure,  $C_5H_2N(CH_3).(CO_2H)_2$ , (1. 3. 5) erwähnt (Schmelzpunkt  $244$ ).

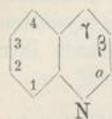
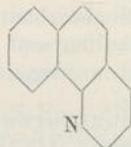
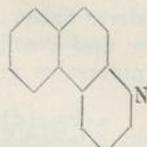
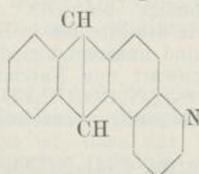
Pyridylketone, z. B.  $C_5H_4N.CO.CH_3$ , können leicht durch Zersetzen der Pyridoylessigester mit verdünnter Salzsäure erhalten werden.

### Chinolinbasen.

Wie bereits erwähnt leiten sich vom Pyridin zahlreiche Basen her, welche statt zweier benachbarter Wasserstoffatome des Pyridinringes den zweiwertigen Rest des Benzols oder Naphtalins oder Anthracens enthalten. In ihrer Zusammensetzung entsprechen sie dem Naphtalin, Phenanthren etc., nur dass ein CH durch N ersetzt ist:

Benzol:	$C_6H_6$	Pyridin:	$C_5H_5N$
Naphtalin:	$C_{10}H_8$	Chinolin:	$C_9H_7N$
Phenanthren:	$C_{14}H_{10}$	Naphtochinolin:	$C_{13}H_9N$
Chrysen:	$C_{18}H_{12}$	Anthrachinolin:	$C_{17}H_{11}N$

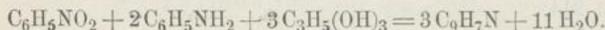
Die Konstitution dieser Verbindungen wird durch folgende Formelbilder anschaulich:

 $\alpha$ -Chinolin. $\beta$ -Chinolin. $\alpha$ -Naphtochinolin. $\beta$ -Naphtochinolin.

Anthrachinolin.

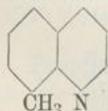
Diese Basen finden sich zum Teil im Steinkohlenteer, zum Teil entstehen sie bei der Destillation mancher Alkaloide, wie z. B. der Chininbasen, mit Kaliumhydroxyd. Ferner sind sie grösstenteils synthetisch gewonnen worden.

So entstehen Chinolin und seine Homologen, Methylchinolin etc., beim Erhitzen von Anilin, Toluidin etc. mit Nitrobenzol, Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure:

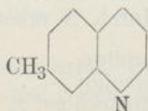


Bei dieser Reaktion geht das Glycerin zunächst in Acrolein (s. S. 57) über, welches seinerseits mit Anilin unter Wasserstoffentbindung und Wasserabspaltung zu Chinolin sich vereinigt. Der Zusatz von Nitrobenzol hat hauptsächlich den Zweck, den entstehenden Wasserstoff zu oxydieren, um das Auftreten von sekundären Reaktionen zu vermeiden. Nimmt man daher statt eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol ein solches von Toluidin und Nitrobenzol, so erhält man ein Methylchinolin, bei welchem das Methyl in dem Benzolring sich befindet. Aus den drei isomeren Toluidinen erhält man vier verschiedene Methylchinoline.

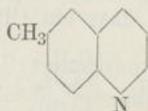
Es liefern nämlich das Ortho- und das Paratoluidin je ein Methylchinolin (genannt o- oder p-Toluchinolin), das Metatoluidin dagegen zwei Methylchinoline (genannt m- und ana-Toluchinolin, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



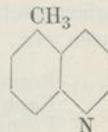
o-Toluchinolin.



m-Toluchinolin.



p-Toluchinolin.



ana-Toluchinolin

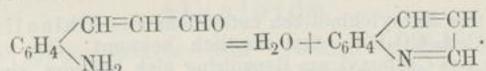
In gleicher Weise liefert ein Gemisch von Nitrobenzol und einem der drei Amidophenole beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure ein Oxychinolin etc. So wurden ferner aus den beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylaminen durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol die beiden Naphtochinoline dargestellt.

In gleicher Weise kann man durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol mit gewöhnlichem Aldehyd und konzentrierter Schwefelsäure ein Methylchinolin erhalten, bei welchem das Methyl in dem Pyridinring sich befindet, das Chinaldin. Bei dieser Reaktion geht nämlich der Aldehyd zunächst in Crotonaldehyd,  $C_4H_6O$ , d. i. Methylacrolein, über.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird der Benzolring zerstört, aus  $\alpha$ -Chinolin z. B. entsteht Pyridindicarbonsäure,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$  (1. 2), (wie Naphtalin in Benzoldicarbonsäure, Phtalsäure, übergeführt wird).

$\alpha$ -Chinolin,  $C_9H_7N$ . Das  $\alpha$ -Chinolin wird gewöhnlich schlechweg Chinolin genannt.

Es kommt im Steinkohlenteer und Knochenöl vor, entsteht bei der Destillation mancher Alkaloide, namentlich der Chininbasen, mit Kaliumhydroxyd und bei der Reduktion des Orthonitrozimtaldehyds, wobei der zunächst sich bildende Aminozimtaldehyd unter Wasserabspaltung sofort zu Chinolin sich kondensiert:



Dargestellt wird es durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol, Schwefelsäure und Glycerin. Es ist eine bei  $239^{\circ}$  siedende, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in eine um 4 H reichere Base, Tetrahydrochinolin,  $C_9H_{11}N$ , durch Oxydation in Chinolinsäure,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$  (1. 2), übergeführt.

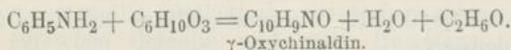
$\beta$ -Chinolin, Isochinolin,  $C_9H_7N$ , kommt neben Chinolin im Teer vor, kann auch synthetisch gewonnen werden und ist eine farblose, bei  $24^{\circ}$  schmelzende, bei  $240^{\circ}$  siedende Masse, welche bei der Oxydation 2. 3-Pyridindicarbonsäure liefert.

Von den Oxychinolinen des  $\alpha$ -Chinolins,  $C_9H_6N(OH)$ , ist die Orthoverbindung erwähnenswert (zu erhalten aus Orthoamidophenol etc. und aus Chinolinsulfosäure), welche bei  $70^{\circ}$  schmelzende Prismen bildet und durch Zinn- und Salzsäure in Tetrahydrooxychinolin,  $C_9H_{10}N(OH)$ , übergeführt wird. Letzteres, welches bei  $122^{\circ}$  schmilzt, wird durch Brom- oder Jodmethyl in Tetrahydrooxymethylchinolin,  $C_9H_9(OH)NCH_3$ , übergeführt,

dessen Chlorhydrat als Heilmittel unter dem Namen Kairin Verwendung findet. Dem Kairin isomer ist das ebenfalls zu medizinischen Zwecken verwendete Thallin,  $C_9H_9(OCH_3)NH$ , welches der Methyläther des Tetrahydroparaoxychinolins ist und durch Einwirkung von Wasserstoff auf das aus Anisidin,  $C_6H_4(OCH_3)NH_2$ , Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure darstellbaren Paroxychinolin-Methyläther gewonnen werden kann. Ein Oxychinolin, bei welchem das Hydroxyl im Pyridinkern sich befindet, entsteht bei der Reduktion der Orthonitrozimtsäure und heisst **Carbostyryl**.

**Methylchinoline**,  $C_9H_6(CH_3)N$ . Von den sieben von der Theorie vorausgesehenen Methylchinolinen sind diejenigen vier, bei welchen die Methylgruppe im Benzolring sich befindet, aus den drei Toluidinen dargestellt und als Toluchinoline bezeichnet worden. Von den drei anderen, bei welchen die Methylgruppe im Pyridinring sich befindet, ist die  $\alpha$ -Verbindung aus Anilin, Nitrobenzol, Paraldehyd und Schwefelsäure dargestellt worden, sie heisst **Chinaldin** und siedet bei  $239^\circ$ . Die  $\gamma$ -Verbindung ist das aus Chininbasen bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd neben Chinolin sich bildende und auch im Steinkohlenteer vorkommende **Lepidin**,  $C_{10}H_9N$ .

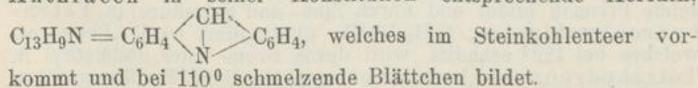
Oxychinaldine entstehen durch Vereinigung des Anilins und seiner Homologen mit Acetessigeste:



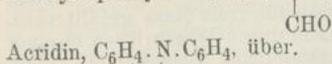
Die den Methylchinolinen entsprechenden Chinolincarbonsäuren,  $C_9H_6(CO_2H)N$ , sind sämtlich bekannt. Die vier ersten, bei denen das Carboxyl am Benzolring sich befindet, sind aus den drei Amidobenzoensäuren dargestellt worden und heissen Chinolinbenzocarbonsäuren. Die dem Chinaldin entsprechende Säure wird durch Oxydation dieser Base erhalten und heisst **Chinaldinsäure**,  $C_{10}H_7NO_2$ . Sie krystallisiert mit  $2H_2O$  und schmilzt bei  $156^\circ$ . Durch Oxydation des Cinchonins entsteht die **Cinchoninsäure**, welche bei  $254^\circ$  schmilzt. Durch Oxydation des  $\beta$ -Aethylchinolins endlich ist die  $\beta$ -Chinolincarbonsäure als eine bei  $275^\circ$  schmelzende Verbindung erhalten worden.

**Naphtochinoline**,  $C_{13}H_9N$ , sind aus den beiden Amidnaphtalinen (durch Erhitzen derselben mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure) dargestellt worden. Das  $\alpha$ -Naphtochinolin schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $251^\circ$ , das  $\beta$ -Naphtochinolin schmilzt bei  $90^\circ$  und siedet oberhalb  $360^\circ$ . Bei der Oxydation liefern sie zwei **Phenylpyridindicarbonsäuren**  $C_{13}H_9NO_4 = C_6H_4(CO_2H).C_5H_3N.CO_2H$ .

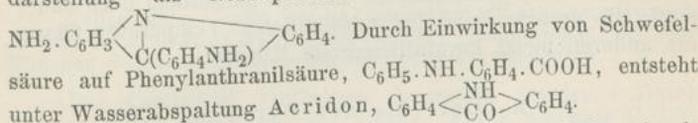
Den beiden Naphtochinolinen isomer ist das dem Anthracen in seiner Konstitution entsprechende **Acridin**,



Acridin und seine Derivate entstehen durch Einwirkung von Chlorzink auf die Säureverbindungen des Diphenylamins, z. B. geht Formyldiphenylamin,  $C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_5$ , indem es  $H_2O$  absplattet, in



Ein Derivat des Acridins ist das bei der Fuchsin-darstellung als Nebenprodukt entstehende Chrysanilin



Endlich ist das Anthrachinolin,  $C_{17}H_{11}N$ , erhalten durch Erhitzen des Alizarinblaus,  $C_{17}H_9NO_4$ , mit Zinkstaub, ein in Tafeln krystallisierender und bei  $170^0$  schmelzender Körper.

Im Harn der Hunde findet sich, namentlich bei Fütterung der Tiere mit Fett oder mit Fleisch, eine Kynurensäure genannte Verbindung  $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$ , welche bei  $258^0$  schmelzende Nadeln bildet und eine  $\gamma$ -Oxychinolincarbonsäure ist. Beim Schmelzen zersetzt sie sich in Kohlensäure und  $\gamma$ -Oxychinolin, Kynurin,  $C_9H_7NO + 3H_2O$ , welches nach der Entwässerung bei  $201^0$  schmilzt.

### Alkaloïde.

Eine grosse Klasse sehr wichtiger stickstoffhaltiger Stoffe, welche in den Pflanzen vorkommen und in der Medizin wegen ihrer energischen Wirkung auf den Organismus vielfache Anwendung erleiden, besitzt basischen Charakter, heisst Alkaloïde oder Pflanzenbasen und leitet sich in der Mehrzahl ihrer Glieder vom Pyridin oder Chinolin etc. ab.

Die Alkaloïde sind meist in Wasser fast unlöslich, während sie in Säuren löslich sind, indem sie mit diesen Salze bilden. Aus den Lösungen ihrer Salze werden sie durch Alkalien und alkalische Carbonate in Freiheit gesetzt und gefällt. Die Fällbarkeit der Alkaloïde wird durch die Gegenwart von Weinsäure beeinträchtigt (Strychnin, Narcotin, Cinchonin ausgenommen). In Alkohol sind sie sämtlich löslich, in Aether zum Teil. Aus ihren Lösungen in Säuren werden sie auch durch Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure gefällt.

Sie werden meist in der Weise dargestellt, dass die zerleinerten Pflanzen mit angesäuertem Wasser ausgezogen werden

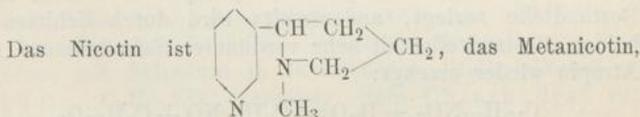


trübt, reagiert in wässriger Lösung stark alkalisch und neutralisiert starke Säuren vollkommen. Am Licht wird es, wenn es nicht vollkommen rein ist, bald braun und dickflüssig und zersetzt sich unter Ammoniakentwicklung. Es coaguliert Eiweißlösung. Trockenes Salzsäuregas erzeugt anfangs purpurot, dann tiefblaue Färbung. Beim Erhitzen seines salzsauren Salzes mit Zinkstaub geht es zum Teil unter Entwicklung von Wasserstoff in Propylpyridin,  $C_8H_{11}N$ , über.

Neben dem Coniin ist im Schierling ein Oxyconiin enthalten, Conydrin,  $C_8H_{17}NO$ , eine bei  $121^{\circ}$  schmelzende, bei  $240^{\circ}$  siedende Substanz mit schwach basischen Eigenschaften.

Das Coniin ist synthetisch dargestellt worden. Durch Kondensation von  $\alpha$ -Picolin mit Aldehyd wurde die Base  $C_5H_4N$ .  $CH=CH.CH_3$ , Allylpyridin, bereitet und dieses durch naszierenden Wasserstoff (Natrium und Alkohol) zu Coniin oder  $\alpha$ -Propylpiperidin,  $C_5H_{10}N.C_3H_7$ , hydrogenisiert.

**Nicotin**,  $C_{10}H_{14}N_2$ . Diese Base findet sich als äpfel-saures Salz in den Tabaksblättern und wird durch Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die verschiedenen Tabaksorten sind verschieden reich an Nicotin und enthalten 2—8 Proz. Das Nicotin ist eine farblose, durchdringend (nicht nach Tabak) riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, bei  $246^{\circ}$  siedend, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, bräunt und zersetzt sich an der Luft und ist sehr giftig. Es ist eine zweiwertige tertiäre Base. Bei der Oxydation geht es in Nicotinsäure ( $\beta$ -Pyridincarbonsäure),  $C_5H_4N.CO_2H$ , über. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid wird es in die Acetyl- bzw. Benzoylverbindung einer sekundären Base derselben Zusammensetzung, des Metanicotins,  $C_{10}H_{14}N_2$ , verwandelt, welche bei  $275^{\circ}$  siedet und beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd Methylamin abspaltet.



$C_5H_4N.CH:CH.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ , konstituiert.

**Sparteïn**,  $C_{15}H_{26}N_2$ , kommt im *Spartium scoparium* vor, ist ein farbloses, dickes, bitter schmeckendes Oel, siedet bei  $288^{\circ}$  und ist eine tertiäre zweiwertige Base.

**Trigonellin**,  $C_7H_7NO_2 = CH \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \text{N} \text{---} \text{CH}_3$  ( $\beta$ -Pyridin-carbonsäure-methylbetaïn), kommt im Bockshornsamem (*Trigonella foenum graecum*), im Hanf, in Strophanthusarten vor. Es schmilzt bei  $218^{\circ}$ .

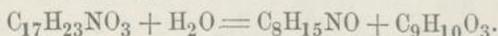
**Hyoscyamin** und **Atropin**,  $C_{17}H_{23}NO_3$ . In vielen Solaneen, z. B. im Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*), in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*), im Stechapfel (*Datura stramonium*) kommt Hyoscyamin vor, welches in feinen seidenglänzenden, bei  $108^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisiert, äusserst giftig ist, widrig scharf schmeckt und auf die Pupille stark erweiternd wirkt. Es ist linksdrehend.

Beim anhaltenden Erhitzen auf seine Schmelztemperatur, ebenso beim Zusammenstehenlassen mit Aetzalkalien geht es allmählich in inaktives Atropin über.

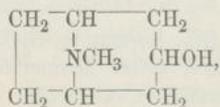
**Atropin** ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser und Aether löslich, schmilzt bei  $115^{\circ}$  und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es schmeckt sehr bitter, ist äusserst giftig, geht aber unverändert in den Harn über. Es besitzt ebenfalls die Eigentümlichkeit, die Pupille des Auges stark zu erweitern und wird in der Augenheilkunde angewendet. Seine Salze krystallisieren nicht.

Das Sulfat,  $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$ , ist ein weisses, bitter schmeckendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

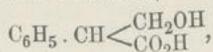
Atropin und Hyoscyamin sind esterartige Verbindungen einer Base **Tropin**,  $C_8H_{15}NO$ , welche bei  $62^{\circ}$  schmilzt und bei  $233^{\circ}$  siedet, und einer Säure **Tropasäure**,  $C_9H_{10}O_3$ , welche bei  $117^{\circ}$  schmilzt. Durch Kochen mit starken Basen oder Säuren werden Atropin und Hyoscyamin in diese beiden Bestandteile zerlegt, andererseits wird durch Erhitzen der beiden Bestandteile mit sehr verdünnter Salzsäure auf  $100^{\circ}$  Atropin wieder erzeugt:



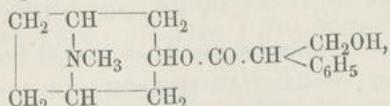
Tropin ist eine Alkinbase und besitzt die Konstitution



Tropasäure ist Phenylmilchsäure,



folglich ist Atropin,



konstituiert. Beim Erhitzen mit Essigsäure geht Tropin unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  in Tropidin,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ , über, welches bei  $163^\circ$  siedet.

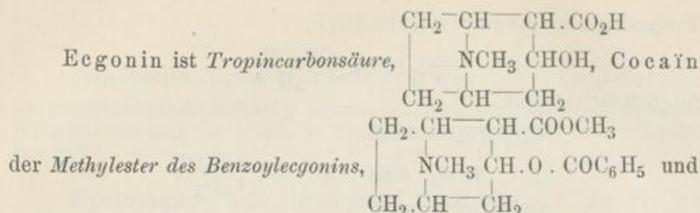
**Hyoscin** oder **Scopolamin**,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ , kommt neben Hyoscyamin im Bilsenkraut, ferner in *Scopolia atropoides* vor und ist ein zäher Sirup. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Tropasäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ , und Oxytropin,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ , welches bei  $106^\circ$  schmelzende Rhomboëder bildet und bei  $241-243^\circ$  siedet.

Das Bromhydrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{HBr} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bildet zerfließliche, sehr leicht in Wasser lösliche, rhombische Prismen.

Da Atropin aus seinen beiden Bestandteilen, Tropin und Tropasäure, wieder zusammengesetzt werden kann, so kann man auch dem Atropin ähnliche Basen aus Tropin und anderen, der Tropasäure ähnlichen Säuren gewinnen. Eine derartige Base ist aus Tropin und Mandelsäure oder Phenylglycolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , durch wiederholtes Abdampfen von mandelsaurem Tropin mit ganz verdünnter Salzsäure erhalten und als **Homatropin**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ , bezeichnet worden. Letzteres ist in seinen Eigenschaften und seiner Wirkung dem Atropin ähnlich. Sein Bromhydrat wird zu medizinischen Zwecken verwendet.

In naher Beziehung zu Atropin steht **Cocain**,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . In den Cocablättern (von *Erythroxylon Coca*) finden sich mehrere Alkaloïde, unter welchen Cocain das wichtigste ist. Es schmilzt bei  $98^\circ$ , ist linksdrehend und wird beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzoësäure, Methylalkohol und Eegonin,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , zersetzt. Sein Chlorhydrat wird in der Medizin verwendet.

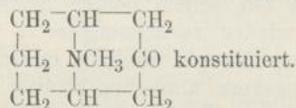
**Eegonin**,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , bildet glänzende Prismen, die erst ihr Krystallwasser verlieren und dann bei  $198^\circ$  schmelzen. Beim Kochen mit Phosphoroxychlorid geht es in Anhydroeegonin (*Tropidincarbonsäure*),  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$ , über, welches beim Erhitzen in Tropidin und Kohlensäure zerfällt.



kann dargestellt werden, indem man zunächst Ecgonin durch Methylalkohol mit Hilfe von Salzsäure in den Methylester überführt und diesen mittels Benzoylchlorid in die Benzoylverbindung verwandelt.

Neben Cocaïn kommen in den Cocablättern Basen vor, welche als Cinnamylecgoninmethylester,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}(\text{OC}_6\text{H}_7\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ , aufzufassen sind und mit Salzsäure in Ecgonin, Methylalkohol und Zimtsäure zerfallen.

**Pelletierin**,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ , kommt neben Pseudopelletierin, Isopelletierin und Methylpelletierin in der Granatwurzel vor und ist eine bei  $195^\circ$  siedende Flüssigkeit. Pseudopelletierin,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ , schmilzt bei  $48^\circ$  und siedet bei  $246^\circ$ . Es ist



## B. Derivate des Chinolins.

**Chininbasen.** In der Rinde des Chinabaumes kommt eine beträchtliche Anzahl von Alkaloïden vor: namentlich **Chinin** und **Chinidin**, beide  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , **Cinchonin** und **Cinchonidin**, beide  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  zusammengesetzt.

Chinin und Chinidin unterscheiden sich von den beiden anderen durch grössere Löslichkeit in Aether und geben auch mit Chlorwasser und Ammoniak eine grün gefärbte Lösung.

**Chinin**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , krystallisiert mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt wasserhaltig bei  $57^\circ$ , wasserfrei bei  $177^\circ$ , ist schwer löslich in Wasser und giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen, von denen für medizinische Zwecke gewöhnlich das salzsaure oder das schwefelsaure Salz verwendet wird.

Salzsaures Chinin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}+2\text{H}_2\text{O}$ , bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die in 20 Teilen Wasser löslich sind.

Schwefelsaures Chinin,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4+8\text{H}_2\text{O}$ , bildet lange Nadeln, die an der Luft verwittern und allmählich zu einem weissen Pulver zerfallen, indem sie sechs

Moleküle Krystallwasser verlieren. Es ist in 800 Teilen kalten Wassers, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol löslich.

Saures schwefelsaures Chinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$ , bildet verwitternde Nadeln, die in 10 Teilen Wasser löslich sind. Die wässrige Lösung fluoresziert stark blau.

Valeriansaures Chinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_5H_{10}O_2 + H_2O$ , bildet nach Valeriansäure riechende, bitter schmeckende Krystalle.

Gerbsaures Chinin, ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, der eigentümlich riecht, bitter und zusammenziehend schmeckt und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist.

Das Chinin ist eine Nitrilbase. Es dreht die Polarisations-ebene nach links. Mit Kalilauge erhitzt, wird es zu Chinolin und dessen Homologen zersetzt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Pyridintricarbonsäure,  $C_5H_2N(CO_2H)_3$ .

Das Chinin wird namentlich als Fiebermittel in der Medizin angewendet. Charakteristisch ist die grüne Färbung, welche es mit Chlorwasser und Ammoniak erzeugt.

**Cinchonin**,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , bildet weisse, glänzende, bei  $255^{\circ}$  schmelzende Prismen von anfangs kaum wahrnehmbarem, hinterher bitterem Geschmack. Es ist sehr schwer in Wasser löslich. Bei der Oxydation liefert es Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure),  $C_{10}H_7NO_2$ , und Pyridintricarbonsäure,  $C_8H_5NO_6$ .

**Chinidin** oder **Conchinin**,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , krystallisiert mit zwei  $H_2O$  und dreht die Polarisations-ebene nach rechts. **Cinchonidin**,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , krystallisiert wasserfrei und dreht in seinen Lösungen die Polarisations-ebene nach links.

Wesentlich aus Dichinidin,  $C_{40}H_{46}N_4O_3$ , bestehend, ist das amorphe officinelle Chinioidin, welches fast so stark wie reines Chinin fiebertreibend wirkt.

In der Chinarinde kommt auch, teils an die Alkaloide, teils an Calcium gebunden, die Chinasäure,  $C_7H_{12}O_6$ , vor (s. S. 242).

**Strychnin** und **Bruцин** sind in den Krähenaugen oder Brechtnüssen (Samen von *Strychnos nux vomica*), in den Ignatiusböhen (*Strychnos Ignatii*) und im Schlangenhölze (Wurzeln von *Strychnos colubrina*) enthalten.

**Strychnin**,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ , wird aus den Brechtnüssen oder aus den Ignatiusböhen dargestellt, indem man dieselben mit kochendem Weingeist auszieht und nach Fällung der Beimengungen durch Bleioxyd, Strychnin und Bruцин mit Magnesia ausfällt und beide durch kalten Alkohol trennt, welcher das Bruцин allein löst. Das Strychnin schmilzt

bei 284<sup>0</sup>, schmeckt sehr bitter, ist fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol, dagegen in gewöhnlichem Weingeist leicht löslich. Es ist sehr giftig.

Durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure wird es violett-blau, durch Salpetersäure, wenn es brucinfrei ist, nicht gefärbt. Es ist eine Nitrilbase.

Das Nitrat,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$ , bildet farblose, seidenglänzende Nadeln von höchst bitterem Geschmack und ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem Alkohol löslich.

**Bruceïn**,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ , krystallisiert mit 4H<sub>2</sub>O in vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es schmeckt sehr bitter, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, doch leicht löslich in Alkohol. Durch Salpetersäure wird es rot gefärbt, auf Zusatz von Zinnchlorür wird aus der roten Lösung ein violetter Niederschlag gefällt. Es wirkt weniger heftig als Strychnin.

### C. Derivate des Isochinolins.

**Opiumbasen.** Durch Einschnitte in die grünen Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) fliesst ein weisser Milchsaft aus, welcher eingetrocknet das Opium bildet. Das Opium enthält (als mekonsaure und schwefelsaure Salze) eine grosse Zahl von Alkaloïden, von denen am wichtigsten und seinen Wert bestimmend das Morphin oder Morphinium ist. Ausserdem seien erwähnt Codeïn,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , Thebaïn,  $C_{19}H_{21}NO_3$ , Narcotin,  $C_{22}H_{23}NO_7$ , Papaverin,  $C_{20}H_{21}NO_4$ , Narceïn,  $C_{23}H_{27}NO_6$ .

**Morphin**, *Morphium*,  $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ . Zu seiner Darstellung wird Opium mit Wasser ausgekocht, wodurch Morphin in Verbindung mit einigen Säuren (namentlich Mekonsäure) gelöst und aus der Lösung, nachdem man einen Teil der Säuren durch Kalkmilch gefällt hat, durch Salmiak abgeschieden wird.

Morphium wird durch Kalkauflösung zwar gefällt, wird aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst, weil es zugleich ein Phenol ist. Nur in Ammoniak ist es fast unlöslich.

Es krystallisiert in farblosen, kleinen glänzenden Säulen mit 1H<sub>2</sub>O, ist sehr wenig in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Alkalien und in Säuren löslich. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Es wird durch Oxydationsmittel sehr leicht in Pseudomorphin,  $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$ , übergeführt.

Es ist eine starke Base, seine Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich. Zu erwähnen ist das salzsaure Morphin,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$ , welches hauptsächlich in der Medizin Anwendung findet.

Die Morphinsalze werden durch Salpetersäure erst rot, dann gelb, durch Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt. Die Lösung von Morphin in wenig konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure violett gefärbt.

Wird Morphin längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure auf  $150^{\circ}$  erhitzt, so verwandelt es sich unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in Apomorphin,  $C_{17}H_{17}NO_2$ , ein weisses, an der Luft schnell grün sich färbendes Pulver, welches stark brechenregend wirkt.

Codein,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , der Methyläther des Morphins, krystallisiert mit  $1H_2O$ , ist in Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei  $150^{\circ}$ . In höherer Temperatur zersetzt es sich. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsprodukte. Es kann durch Erhitzen von Morphinum mit der äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd und methylschwefelsaurem Kalium dargestellt werden.

Papaverin,  $C_{20}H_{21}NO_4$ , bildet bei  $147^{\circ}$  schmelzende feine Nadeln, Thebain,  $C_{19}H_{21}NO_3$ , bei  $193^{\circ}$  schmelzende Tafeln.

Narcotin,  $C_{22}H_{23}NO_7$ , krystallisiert in bei  $176^{\circ}$  schmelzenden rhombischen Prismen und ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist eine schwache Base, seine Salze werden schon durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Es ist eine Verbindung von Meconin,  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_2 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CH_2 \end{array} \right\rangle O$ , mit Cotarnin,  $C_{12}H_{15}NO_4$ , welches ein Derivat von hydriertem Isochinolin ist.

Die Opiumbasen sind im Opium hauptsächlich an eine eigentümliche Säure gebunden, die Mekonsäure,  $C_7H_4O_7$ , welche mit  $3H_2O$  in farblosen rhombischen Tafeln krystallisiert, in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich ist und dadurch charakterisiert ist, dass sie mit Eisenchlorid eine tiefrote Lösung bildet. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zerfällt sie in Kohlensäure und Komensäure,  $C_6H_4O_5$ , welche bei der Destillation ihrerseits in Kohlensäure und Pyromekonsäure,  $C_5H_4O_3$ , zerfällt.

Hydrastin,  $C_{21}H_{21}NO_6$ , kommt neben Berberin in *Hydrastis canadensis* vor und bildet glänzende, bei  $132^{\circ}$

schmelzende Prismen. Durch Salpetersäure wird es in Opiansäure und Hydrastinin,  $C_{11}H_{13}NO_3$ , zerlegt.

Cotarnin,  $C_{12}H_{15}NO_4$ , ist Hydrastinin, in welchem 1 H durch  $OCH_3$  ausgetauscht ist.

**Berberin**,  $C_{20}H_{17}NO_4$ , kommt auch in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und in der Columbowurzel vor und krystallisiert mit  $5H_2O$  in feinen gelben wasserlöslichen Nadeln, die bei  $100^0$  wasserfrei werden und bei  $120^0$  schmelzen.

Von den folgenden Alkaloïden ist die Konstitution noch nicht bekannt.

**Aconitin**,  $C_{34}H_{47}NO_{11}$ , findet sich im Eisenhut (*Aconitum Napellus*) und bildet farblose, bei  $194^0$  schmelzende Krystalle, welche durch anhaltendes Kochen mit Wasser zum Teil in Essigsäure und Pikroaconitin,  $C_{32}H_{45}NO_{10}$ , zum Teil weiter in Essigsäure, Benzoësäure und Aconin,  $C_{25}H_{41}NO_9$ , zerfallen.

**Veratrin** ( $C_{32}H_{49}NO_9$ ?) findet sich in den Sabadillsamen (*Veratrum sabadilla*) und neben Jervin in der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*). Es krystallisiert in verwitternden, rhombischen Prismen, schmilzt bei  $205^0$ , ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, wirkt sehr giftig und verursacht, in geringer Menge in die Nase gebracht, heftiges Niesen. Durch konzentrierte Schwefelsäure färbt es sich erst gelb, dann karminrot. Mit konzentrierter Salpetersäure giebt es eine dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich Öeltropfen bilden.

**Jervin**,  $C_{25}H_{43}NO_2 + 2H_2O$ , findet sich neben Veratrin in der weissen Niesswurzel und bildet farblose, in Wasser unlösliche Prismen. Seine Salze sind meist sehr schwer löslich.

**Pilocarpin**,  $C_{11}H_{16}N_2O_2$ , kommt neben Jaborin in den Pilocarpusblättern vor und ist ein in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher Sirup. Sein Chlorhydrat,  $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$ , ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Jaborin ist amorph.

**Eserin** oder **Physostygin**,  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ , ist eine in der Calabarbohne vorkommende, äusserst giftig wirkende Substanz, welche eine Kontraktion der Pupille bewirkt. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und zersetzt sich in Lösung sehr leicht an der Luft.

**Sinapin**,  $C_{16}H_{23}NO_5$ , ist im weissen Senfsamen als sulfo-cyansaures Salz enthalten. Die freie Base lässt sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht darstellen. Das Sulfo-cyanat bildet feine, bei  $130^0$  schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit Alkalien

zerlegt sich das Sinapin in Neurin,  $C_5H_{13}NO$ , (s. S. 122) und in Sinapinsäure,  $C_{11}H_{12}O_5$ .

**Curarin**,  $C_{18}N_{35}$ , im Curare, dem indianischen Pfeilgift, enthalten.

**Harmalin**,  $C_{13}H_{14}N_2O$ ,  
**Harmin**,  $C_{13}H_{12}N_2O$ , } in den Samen von *Peganum harmala*.

**Colchicin**,  $C_{17}H_{18}NO_5$ , in den Samen von *Colchicum autumnale*, ein amorphes Pulver, welches stark Brechen erregend wirkt.

**Corydalin**,  $C_{18}H_{19}NO_4$ , in den Wurzeln von *Bulbocapnus cavus*.

**Chelidonin**,  $C_{19}H_{17}NO_4$ , in den Wurzeln von *Chelidonium majus*.

**Emetin**,  $C_{30}H_{46}N_2O_7$ , in der Brechwurzel (*Radix Ipecacuanhae*) enthalten, ist ein bei  $70^0$  schmelzendes, leicht zersetzbares, Brechen erregendes Pulver.

**Ergotin**,  $C_{35}H_{40}N_4O_6$ , kommt im Mutterkorn neben einer amorphen Base vor und färbt sich namentlich in alkoholischer Lösung am Licht sehr rasch.

**Solanin**,  $C_{43}H_{71}NO_{16}$ , in den Kartoffelkeimen enthalten. Farblose, bitter schmeckende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei  $235^0$  schmelzen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Zucker und Solanidin,  $C_{25}H_{41}NO$ , welches feine seidenglänzende Nadeln bildet, über  $200^0$  schmilzt und schwer lösliche, gut krystallisierende Salze liefert.

#### Auffindung der Alkaloïde.

Die erwähnten Alkaloïde dienen häufig als Mittel zur Vergiftung und gehören deshalb zu den wichtigsten Untersuchungsobjekten bei gerichtlich chemischen Analysen. Um ihr Vorhandensein mit Sicherheit feststellen zu können, ist es unerlässlich, sie in völlig reinem Zustande abzuscheiden, da selbst geringe Verunreinigungen die charakteristischen Reaktionen, welche die einzelnen Alkaloïde geben, trüben. Diese Abscheidung in reinem Zustande ist jedoch dadurch mit Schwierigkeiten verknüpft, dass sie gewöhnlich in kleinen Quantitäten mit sehr grossen Mengen anderer organischer Stoffe (Speisebrei, Mageninhalt etc.) vermischt sind.

Da die Alkaloïde meist leicht lösliche Salze bilden, so zieht man sie aus dem Gemisch der Stoffe, in welchem sie sich befinden, in der Form von Salzen aus. Man setzt zu dem Gemenge (Speise, Kontenta etc.) das doppelte Gewicht reinen, starken Alkohol, setzt Weinsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und digeriert einige Zeit bei mässiger Wärme. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht den Rückstand mit Alkohol aus, dampft bei mässiger Temperatur ein und trennt die dabei sich stets abscheidenden Beimengungen (Fett, Harz) durch abermalige Filtration durch ein benetztes Filter. Man dampft darauf bis zur Sirupkonsistenz ein und zieht mit alkoholfreiem Aether das zurückgebliebene Fett und Harz völlig aus. Dabei lösen sich freilich Digitalin und

Colchicin und auch kleine Mengen von Atropin, und es muss daher die ätherische Lösung zur Prüfung auf diese Stoffe aufbewahrt werden. Wir wollen sie mit A bezeichnen.

Der in Aether unlösliche Rückstand, welcher das weinsaure Salz fast jeden Alkaloïds enthalten kann, wird nach Verjagung des Aethers mit Natronlauge versetzt, um die Alkaloïde in Freiheit zu setzen und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Jetzt gehen mit Ausnahme von Morphin, Nareein, Curarin, Cantharidin, alle Alkaloïde in Lösung. Den Rückstand wollen wir mit B bezeichnen.

Den ätherischen Auszug verdunstet man. Bleibt kein Rückstand, so ist kein in Aether lösliches Alkaloïd vorhanden gewesen; bleibt ein flüssiger Rückstand, so ist Nicotin oder Coniin vorhanden; ist endlich der Rückstand fest, so liegt eins oder mehrere der anderen Alkaloïde vor. Mit diesem Verdunstungsrückstand nimmt man nun folgende Reaktionen vor, indem man stets einen sehr kleinen Teil auf ein Uhrglas bringt und ihn prüft.

1) Ein Körnchen übergiesst man mit ein paar Tropfen Schwefelsäure: kirschrote Färbung zeigt Veratrin an.

2) Tritt keine Rotfärbung ein, wird dagegen die Schwefelsäurelösung durch ein Stückchen roten Kaliumchromats violett gefärbt, so ist Strychnin zugeben.

3) Ein anderes Körnchen des Rückstandes wird mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen, Rotfärbung, welche durch Erwärmen in Gelb übergeht und auf Zusatz von Zinnchlorür violett wird, zeigt Brucin an.

4) Ein Körnchen wird in kalter konzentrierter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure hinzugefügt; Rotfärbung zeigt Narcotin an.

Nicotin und Coniin, welche flüssig sind, unterscheiden sich schon durch den Geruch.

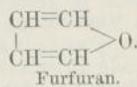
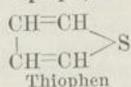
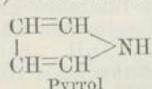
Im Rückstand B kann Morphin vorhanden sein. Dieses wird mit Amylalkohol ausgezogen und der Auszug verdampft. Charakteristisch ist für dasselbe Rotfärbung durch konzentrierte Salpetersäure.

Die Lösung A, welche namentlich Atropin enthalten kann, wird verdunstet und der Rückstand, falls er überhaupt ein Alkaloïd enthält, durch seine physiologische Wirkung auf Atropin (Erweiterung der Pupille) untersucht.

Für Atropin und Aconitin fehlt es an spezifischen Erkennungsmitteln, sie werden hauptsächlich durch ihre physiologischen Wirkungen auf den Organismus erkannt.

## Pyrrol.

Nachdem wir im Pyridin und seinen Derivaten Verbindungen kennen gelernt haben, in welchen ein sechsgliedriger stickstoffhaltiger Ring sich befindet, sollen nun die Verbindungen mit fünfgliedrigem Ring besprochen werden. Sie leiten sich von den Grundkörpern Pyrrol,  $C_4H_5N$ , Thiophen,  $C_4H_4S$ , und Furfuran,  $C_4H_4O$ , ab:



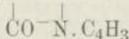
**Pyrrol**,  $C_4H_5N$ , kommt im Steinkohlenteer und im Knochenöl vor und entsteht bei der trockenen Destillation des schleimsauren und zuckersauren Ammoniums und beim Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub. Es ist eine chloroformähnlich riechende, farblose, bei  $130^\circ$  siedende, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von schwach basischen Eigenschaften. Mit Säuren vereinigt es sich zu Salzen, die schon beim Kochen sich zersetzen. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan purpurrot. An der Luft färbt es sich schnell braun, allmählich scheidet es eine braunrote amorphe Substanz ab, das Pyrrolrot,  $C_{12}H_{14}N_2O$ . Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Dihydropyrrol, Pyrrolin,  $C_4H_6NH$ , eine bei  $90^\circ$  siedende Flüssigkeit, schliesslich in Tetrahydropyrrol, Pyrrolidin,  $C_4H_8NH = \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ , Tetramethylenimin, eine bei  $87^\circ$  siedende Flüssigkeit verwandelt.

Kalium löst sich in Pyrrol unter Wasserstoffentwicklung auf und erzeugt Pyrrolkalium,  $C_4H_4NK$ , eine weisse, amorphe Substanz, welche durch Wasser zu Pyrrol und Kaliumhydroxyd zersetzt wird. Erhitzt man Pyrrolkalium mit Chloroform, so entsteht Chlorpyridin,  $C_5H_4ClN$ :  $C_4H_4NK + CHCl_3 = C_5H_4ClN + KCl + HCl$ . Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert Pyrrol neben Acetylpyrrol,  $C_4H_4.NC_2H_3O$ , das Pseudoacetylpyrrol oder Methylpyrrolketon,  $C_4H_3(NH).CO.CH_3$ , indem die Acetylgruppe ein H des Pyrrolkerns ersetzt. Dasselbe bildet bei  $90^\circ$  schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod entstehen Tetrachlorpyrrol,  $C_4Cl_4.NH$ , Tetrabrompyrrol,  $C_4Br_4.NH$ , und Tetraiodpyrrol, Jodol genannt  $C_4I_4NH$ .

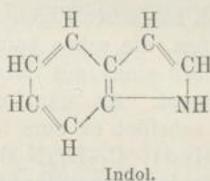
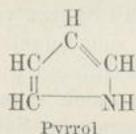
Im Pyrrol kann sowohl der Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt sein, z. B.  $C_4H_4.NCH_3$ ,  $C_4H_4NC_2H_5$ , als auch ein oder

mehrere Wasserstoffatome des  $C_4H_4$ . In letzterem Falle entstehen die sogen. Homopyrrole. Bei der Konstitution des Pyrrols  $\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix} \rangle NH$  sind je zwei Monosubstitute des Pyrrols möglich, je nachdem das H eines der dem NH benachbarten CH ersetzt ist ( $\alpha$ -Verbindungen), oder ein H der beiden anderen CH ( $\beta$ -Verbindungen). Die methylierten Pyrrole kommen im Knochenöl vor.

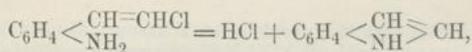
Bei der Destillation von Leim erhält man eine als Pyrocoll bezeichnete, in gelben, bei  $268^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisierende Verbindung  $C_{10}H_8N_2O_2$ , welche beim Kochen mit Kalilauge in Pyrrolcarbonsäure,  $C_4H_3(NH).CO_2H$ , bei  $191^\circ$  schmelzende Prismen) übergeht und ein eigentümliches Anhydrid dieser Säure von der Konstitution  $C_4H_3.N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CO$  ist.



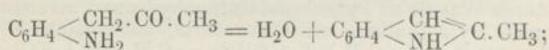
Wie vom Benzol das Naphtalin, vom Pyridin das Chinolin, so leitet sich vom Pyrrol die Grundsubstanz des Indigofarbstoffs, das Indol, ab.



Indol,  $C_8H_7N$ , zuerst aus dem Indigo dargestellt, ist nebst seinen methylierten Derivaten ein Zerfallprodukt der Eiweisskörper und kommt in den Fäces vor. Allgemeine Darstellungsweise für Indol und seine Derivate ist die Kondensation von aromatischen o-Amidoverbindungen, z. B.



oder



Indol und seine Derivate entstehen ferner durch Kondensation der aromatischen Hydrazone der Aldehyde und Ketone. Die Hydrazine vereinigen sich bekanntlich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung (vergl. 111), z. B.  $C_6H_5N_2H_3 + C_2H_4O = C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C_2H_4 + H_2O$ . Beim Erhitzen, namentlich mit Chlorzink spalten diese Verbindungen Ammoniak ab und verwandeln

sich in Indole, z. B.:  $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot C_2H_4 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C_2H_2 \\ NH \end{matrix} \rangle + NH_3$ .

Indol bildet bei 52° schmelzende Blättchen, siedet unter teilweiser Zersetzung bei 245°, besitzt einen unangenehmen fäkalartigen Geruch und färbt in alkoholischer Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Es entsteht in kleiner Menge bei der Fäulnis der Eiweissstoffe und ist in den Fäces enthalten.

**Oxindol**,  $C_8H_7NO = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} > CO$ , durch Reduktion von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure dargestellt, schmilzt bei 120°.

**Dioxindol**,  $C_8H_7NO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH(OH)} \\ \text{NH} \end{matrix} > CO$ , durch Kochen von Isatin, dem Oxydationsprodukt des Indigo, mit Zinkstaub dargestellt, schmilzt bei 180°. Dem Oxindol isomer ist **Indoxyl**,

$C_8H_7NO = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{matrix} = CH$ , welches als indoxylschwefelsaures

Kalium,  $C_8H_6NO \cdot SO_4K$ , im Harn der Pflanzenfresser vorkommt.

Es entsteht aus seiner Carbonsäure (Indoxylsäure),  $C_8H_7NO_3$ , und ist ein in Wasser leicht lösliches Oel, welches in saurer Lösung leicht verharzt, in alkalischer Lösung aber schon durch den Sauerstoff der Luft, sofort durch Eisenchlorid und Salzsäure zu Indigblau oxydiert wird.

**Indoxylcarbonsäure**,  $C_9H_7NO_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{matrix} > C \cdot CO_2H$ , ist von grosser Bedeutung geworden, weil aus ihr der blaue Farbstoff des Indigo in grossem Massstab bereitet wird. Sie wird aus der Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure) dargestellt, indem man diese durch Chloressigsäure,  $CH_2Cl \cdot CO_2H$ , in o-Phenylglycincarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH} \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , überführt, welche durch Schmelzen mit Alkali in Indoxylcarbonsäure verwandelt wird. Sie geht sehr leicht in Indigblau über.

Neben Indol und in grösserer Menge als dieses entsteht bei der Fäulnis der Eiweisskörper und findet sich daher auch in den menschlichen Fäces **Skatol**,  $C_9H_9N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{matrix} > CH$ , welches auch

durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Propionaldehyd,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ , dargestellt worden ist. Es bildet bei 95° schmelzende, intensiv nach Fäces riechende Blättchen.

Isomer dem Skatol sind das  $\alpha$ -**Methylketol**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{matrix} > C \cdot CH_3$ , welches aus Phenylhydrazin und Aceton dargestellt worden ist (bei 60° schmelzend) und das Methylindol  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NCH}_3 \end{matrix} > CH$  (bei 240°

siedendes Oel), welches aus Methylphenylhydrazin und Brenztraubensäure erhalten worden ist. Hierbei entsteht zuerst die Methylindolcarbonsäure,  $C_9H_8N.CO_2H$ , welche leicht Kohlen-säure abspaltet. Das Methylindol besitzt keinen fäkalartigen Geruch.

Das wichtigste Derivat des Indols ist das Indigblau oder Indigotin. Es bildet sich als blaues Häutchen zuweilen beim Stehen von Harn oder Milch der Pflanzenfresser und entsteht hier durch Oxydation des Indoxyls. Es bildet den Hauptbestandteil des käuflichen Indigos.

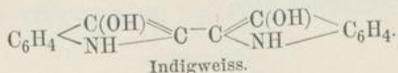
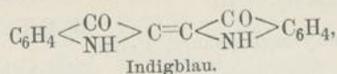
In verschiedenen Pflanzen (Indigofera-Arten, *Isatis Tinctoria*, *Anil*, oder Waid, *Polygonum Tinctorium* etc.) kommt ein glycosid-artiger Stoff vor, welcher durch Gärung oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Indigweiss zerfällt. Dieser in den Pflanzen fertig gebildete Stoff heisst Indican. Das aus ihm entstandene Indigweiss geht nach einiger Zeit an der Luft in Indigblau über. Der im Handel vorkommende natürliche Indigo besteht aus mehreren Stoffen, Indigblau, Indigrot, Indigbraun etc.

Indigblau,  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ , stellt ein rein blaues, geschmack- und geruchloses, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver dar. Bei ca. 300° geht es unter teilweiser Zersetzung in purpurroten Dampf über, welcher sich zu glänzenden, tiefkupferfarbenen Prismen kondensiert. Durch Kochen mit Kalilauge und gepulvertem Braunstein wird es in Anthranilsäure, durch Destillation mit Kaliumhydroxyd in Anilin zersetzt. Rauchende und auch sehr konzentrierte Schwefelsäure lösen es unter Bildung von Sulfosäure auf. Diese Lösung wird in der Färberei benutzt. Das Indigblau vereinigt sich nämlich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefelsäurerest:  $C_{16}H_9N_2O_2.HSO_3$ , Purpursulfosäure, welche in verdünnten Säuren unlöslich ist, und  $C_{16}H_8N_2O_2.2HSO_3$ , Indigblausulfosäure, welche in verdünnten Säuren löslich ist. Versetzt man daher die Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure mit Wasser, so fällt die Purpursulfosäure nieder, während die Indigblausulfosäure in Lösung bleibt.

Behandelt man Indigblau bei Gegenwart von Alkalien mit reduzierend wirkenden Stoffen (Schwefelwasserstoff, Eisensulfat, hydroschweflige Säure etc.), so nimmt es ein Molekül Wasserstoff auf, verliert seine blaue Farbe und verwandelt sich in Indigweiss,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ :  $C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2$ .

Indigweiss ist gelblich gefärbt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und geht an der Luft wieder in Indigblau über. Da es in Alkalien leicht löslich ist, wird es hauptsächlich in der Indigofärberei benutzt (*Indigküpe*).

Die Konstitution für Indigblau und Indigweiss ist:

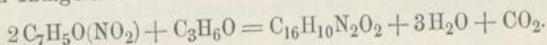


Wenn man Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure oxydiert, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Isatin,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ :  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ .

Isatin,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , bildet rotbraune, bei  $201^\circ$  schmelzende Prismen, ist geruchlos, schmeckt bitter, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich unter teilweiser Zersetzung. Es löst sich in kalter Kalilauge mit violetter Farbe, erwärmt man aber diese Lösung, so nimmt es ein Molekül Wasser auf, während die Lösung gelb wird, und es entsteht das Kaliumsalz der Isatinsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO.COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ .

Es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Isatinchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{CCl}$ , übergeführt, welches durch Zinkstaub in Indigblau verwandelt wird. Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff wird das Isatin in Dioxindol, Oxindol, schliesslich in Indol übergeführt.

Indigblau kann ausser nach den bereits erwähnten Methoden dargestellt werden, indem man Orthonitrobenzaldehyd in Aceton löst und verdünnte Natronlauge hinzusetzt, es scheidet sich allmählich Indigblau ab:



Nach dieser Methode lassen sich leicht gechlorte, gebromte etc. Derivate des Indigblaus darstellen, wenn z. B. gechlorter Orthonitrobenzaldehyd etc. angewandt wird.

Indigblau wird synthetisch in grossem Massstabe auf folgendem Wege gewonnen. Naphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , wird durch Oxydation mittels Schwefelsäure und Quecksilbersulfat in Phtalsäureanhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ , dieses durch Ammoniak in Phtalimid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$ , letzteres durch Brom und Kalilauge in Anthranilsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ , übergeführt, welche durch Chloressigsäure in Phenylglycin-o-carbon-

säure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , darauf durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Indoxylcarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , schliesslich in Indigblau verwandelt wird.

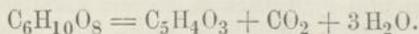
### Furfuran, $C_4H_4O$ .

**Furfuran** oder **Tetrol**,  $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{O}$ , entsteht bei der Destillation der Brenzschleimsäure,  $C_5H_4O_3$ , mit überschüssigem Natronkalk und ist eine bei  $32^\circ$  siedende, eigentümlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

**Furfurol**,  $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} \text{CH}=\text{C} & \text{CHO} \\ | & / \\ \text{CH}=\text{CH} & \text{O} \end{matrix}$ , der Aldehyd der Brenzschleimsäure, entsteht bei der Destillation von Kleie, Mehl, Sägemehl mit verdünnter Schwefelsäure und ist eine bei  $162^\circ$  siedende, angenehm riechende, an der Luft braun werdende Flüssigkeit.

Als Aldehyd verbindet es sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, wird es durch Natriumamalgam zu Furfuralkohol (eine gummiartige Masse) reduziert, durch Silberoxyd zu Brenzschleimsäure oxydiert, vereinigt es sich mit anderen Aldehyden unter Austritt von Wasser, liefert es mit Hydroxylamin das Aldoxim,  $C_4H_3O \cdot \text{CHNOH}$ , etc. Durch wässriges Ammoniak wird es in Furfuramid,  $(C_4H_3O \cdot \text{CH})_3N_2$ , welches dem Hydrobenzamid analog ist und bei  $107^\circ$  schmelzende Krystalle bildet, verwandelt. Mit Säureanhydriden vereinigt es sich wie der Benzaldehyd zu ungesättigten Säuren, z. B. mit Essigsäureanhydrid zu Furfuracrylsäure,  $C_4H_3O \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche bei  $135^\circ$  schmelzende, zimmtartig riechende Krystalle bildet.

**Brenzschleimsäure**,  $C_5H_4O_3 = C_4H_3O \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht durch trockene Destillation der Schleimsäure,  $C_6H_{10}O_8$ :



Sie bildet bei  $134^\circ$  schmelzende Nadeln, die schon bei  $100^\circ$  sublimieren und in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Sie vermag vier Bromatome zu addieren, wenn sie Bromdämpfen ausgesetzt wird, wird aber durch Bromwasser in Fumarsäure verwandelt.

In derselben Beziehung wie Indol zum Pyrrol steht zum Furfuran das Cumaron,  $C_8H_6O = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}$ , welches nebst seinen Homologen im Steinkohlenteer vorkommt. Es ist ein leicht verharzendes, bei  $177^\circ$  siedendes Oel.

### Thiophen, $C_4H_4S$ .

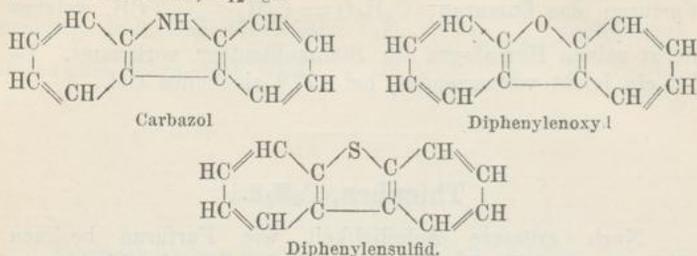
Noch grössere Aehnlichkeit wie Furfuran besitzen Thiophen und seine Derivate mit den Benzolverbindungen. Thiophen und seine Homologen finden sich in kleiner Menge im Steinkohlenteer, und zwar, da sie nahezu dieselben Siedepunkte besitzen wie die entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, findet sich Thiophen selbst im käuflichen Benzol, die beiden Methylthiophene, Thiotolen, im käuflichen Toluol, die Dimethylthiophene, Thioxen, im Xylol etc. Da sie sich noch leichter mit konzentrierter Schwefelsäure zu Sulfosäuren vereinigen als die aromatischen Kohlenwasserstoffe, so gelingt ihre Isolierung durch Schütteln der käuflichen Kohlenwasserstoffe mit kleinen Mengen Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser lösen sich die entstandenen Sulfosäuren auf, aus welchem dann nach Neutralisation die Sulfogruppe durch Destillation abgespalten und die Thiophene zurückgebildet werden können. Die Thiophene entstehen auch bei der Destillation der Bernsteinsäure und deren Homologen mit Schwefelphosphor. Alle Thiophene liefern mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Isatin versetzt intensiv dunkelblaue Färbung (Indopheninreaktion).

Thiophen ist eine bei  $84^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche sich allen Reagentien gegenüber wie Benzol verhält. Es ist deshalb aus dem Thiophen eine sehr grosse Anzahl von Derivaten dargestellt worden, unter denen nur die beiden der Benzoësäure entsprechenden Thiophensäuren,  $C_4H_3S.CO_2H$ , erwähnt werden sollen.

Thionaphten,  $C_8H_6S = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6 \end{matrix} \text{CH}$ , schmilzt bei  $31^\circ$ , siedet bei  $221^\circ$  und riecht dem Naphtalin ähnlich.

Höher kondensierte Stoffe der drei Körperklassen Pyrrol, Furfuran und Thiophen, welche im Steinkohlenteer vorkommen, Pinner, Organ. Chemie. 11. Aufl. 19

sind Carbazol,  $C_{12}H_9N$ , Diphenylenoxyd,  $C_{12}H_8O$ , und Diphenylensulfid,  $C_{12}H_8S$ .



**Carbazol, Diphenylenimid**,  $C_{12}H_9N$ , bildet sich auch beim Durchleiten von Anilin oder Diphenylamin durch glühende Röhren, schmilzt bei  $238^{\circ}$  und siedet bei  $351^{\circ}$ .

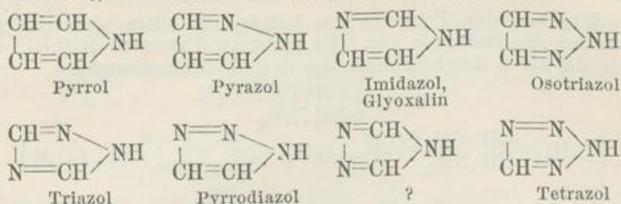
**Diphenylenoxyd**,  $C_{12}H_8O$ , durch Destillation von Phenylphosphat mit Kalk zu erhalten, schmilzt bei  $81^{\circ}$  und siedet bei  $287^{\circ}$ .

**Diphenylensulfid**,  $C_{12}H_8S$ , entsteht beim Durchleiten von Phenylsulfid durch glühende Röhren, schmilzt bei  $97^{\circ}$  und destilliert bei  $332^{\circ}$ .

Nachdem wir im Pyridin und Pyrrol nebst Derivaten sechs- und fünfgliedrig-ringförmige Verbindungen kennen gelernt haben, deren Ring ausser Kohlenstoff ein Stickstoffatom, im Furfuran und Thiophen auch Verbindungen, deren fünfgliedriger Ring ausser Kohlenstoff ein Atom Sauerstoff oder Schwefel enthält, gelangen wir zu den sehr zahlreichen Körperklassen, welche fünf- oder sechsgliedrige Ringe enthalten, in deren Ring aber neben Kohlenstoff mehrere Stickstoffatome oder ausser Stickstoff noch Sauerstoff oder Schwefel sich befinden. Man bezeichnet im allgemeinen die hier zu besprechenden Körperklassen, welche einen fünfgliedrigen Ring enthalten, als **Azole**, diejenigen, welche einen sechsgliedrigen Ring enthalten, als **Azine**. Wenn sie neben Stickstoff Sauerstoff im Ring enthalten, so heissen sie **Oxazole** oder **Oxazine**, enthalten sie neben Stickstoff Schwefel, so heissen sie **Thiazole** oder **Thiazine**. Enthalten sie mehr als zwei N, so benennt man sie meist nach der Zahl der Stickstoffatome (**Triazole**, **Tetrazole**, **Triazine**, **Tetrazine** etc.).

Da die Körperklassen mit fünfgliedrigem Ring vom Pyrrol, Furfuran oder Thiophen abgeleitet werden können, indem ein oder

mehrere CH durch N ausgetauscht gedacht werden (wie Pyridin vom Benzol), so sind die Isomerien leicht zu verstehen:



Denken wir uns in diesen Körperklassen das NH durch O oder S ersetzt, so haben wir die entsprechenden von Furfuran oder Thiophen sich ableitenden Körperklassen.

Am wichtigsten ist die Gruppe der **Pyrazole**.

Pyrazol,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$  oder  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$ , aus seiner Carbon-säure erhalten, schmilzt bei  $70^\circ$  und siedet bei  $187^\circ$ . Das um 2H reichere  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$  heisst Pyrazolin =  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ , dessen Keton  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$  Pyrazolon =  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$ , und das um 4H reichere  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$  Pyrazolidin =  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ .

Pyrazole entstehen durch Einwirkung von Hydrazinen auf  $\beta$ -Dikatonen:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 = \text{CH}_3 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{C} \cdot \text{CH} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$   
 $\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{NH} \\ | \quad | \end{array}$   
 $+ 2\text{H}_2\text{O}$ . Von grösserer Bedeutung ist die leichte Bildung von Pyrazolonen durch Einwirkung von Hydrazinen auf  $\beta$ -Keton-säureester, z. B. Acetessigester. Auf diesem Wege sind sehr zahl-reiche Pyrazolone dargestellt worden, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ , von denen

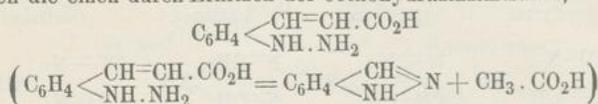
das wichtigste das **Phenylmethylpyrazolon**,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ , ist,  
 $\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{NC}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \end{array}$

welches durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester entsteht, bei  $127^\circ$  schmilzt und durch Erhitzen mit Jodmethyl in das Jodhydrat des Phenylmethylpyrazolons oder **Antipyrins**,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO}$ , welches bei  $114^\circ$  schmilzt, übergeht.

$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{C} \quad \text{NC}_6\text{H}_5$   
 Antipyrin besitzt stark basische Eigenschaften. Neben Antipyrin wird sein salicylsaures Salz unter dem Namen **Salipyrin** in der Heilkunde verwendet.

Pyrazolcarbonsäuren entstehen durch Oxydation von alkylierten Pyrazolen, Pyrazoline durch Reduktion der Pyrazole.

Wie von den Pyrrolen die Indole, so leiten sich von den Pyrazolen die **Indazole** her. Es giebt zwei isomere Reihen, von denen die einen durch Erhitzen der Orthohydrazinzimtsäure,



entstehen und vom Grundkörper  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{NH}$  Indazol, sich ableiten, die anderen aus Orthoamidoaloximen oder -ketoximen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}=\text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right. = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{N} + \text{H}_2\text{O}$ , entstehen und vom Grundkörper  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{N}$ , Isindazol, sich herleiten.

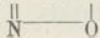
**Imidazole, Glyoxaline**,  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$ , entstehen durch Einwirkung von Ammoniak und Aldehyden auf Glyoxal,  $\text{CHO} \cdot \text{CHO}$ , oder andere o-Diketone. Sie sind stärker basisch als die isomeren Pyrazole.

Von ihnen leiten sich die **Benzimidazole**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{CH}$  her, welche durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Carbonsäuren oder deren Anhydride entstehen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right. + \text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{CH}_3$ . Die Imidazole sind Amidine.

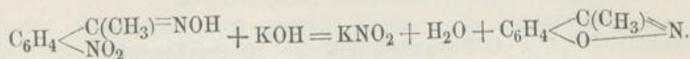
Den Imidazolen entsprechen die **Oxazole**,  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{O}$ , welche durch Einwirkung von Säureamiden auf Bromacetophenon und ähnliche Verbindungen entstehen:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  giebt  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N}=\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .

**Benzoxazole**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , entstehen durch Einwirkung von Säuren auf o-Amidophenol.

Isomer den Oxazolen sind die **Isoxazole**,  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{O}$ , welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf  $\beta$ -Diketone oder  $\beta$ -Ketonaldehyde entstehen, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{NH}_2\text{OH}$  giebt  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{CH}=\text{C} \cdot \text{CH}_3$ .



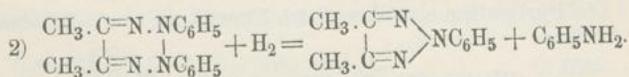
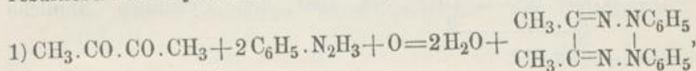
Die von ihnen sich ableitenden **Benzisoxazole** oder **Indoxazene**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{matrix} \text{N}$ , entstehen durch Einwirkung von Alkalien auf die Oxime der o-Nitro- oder o-Halogenderivate der aromatischen Ketone:



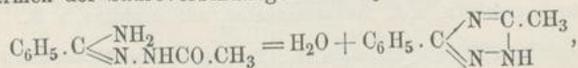
**Thiazole**,  $\begin{matrix} \text{N}=\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \diagup \end{matrix} \text{S}$ , entstehen durch Einwirkung der Thioamide auf gechlorte Aldehyde oder Ketone:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CSNH}_2 + \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHO} = \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{S}-\text{CH} \\ \diagdown \text{N}-\text{CH} \end{matrix}$ . Thiazol,  $C_3H_3NS$ , riecht dem Pyridin ähnlich und siedet bei  $117^\circ$ . Es sind zahlreiche Glieder dieser Körperklasse bekannt. Sie sind den Pyridinen sehr ähnliche basische Verbindungen.

**Benzothiazole**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{matrix} \text{CH}$ , entstehen durch Einwirkung von Säuren auf o-Amidothiophenole:  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} = 2\text{H}_2\text{O} + C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , und gleichen in allen Beziehungen den Chinolinen.

**Triazole** entstehen sehr leicht in sehr verschiedenen Reaktionen. So bilden sich **Oso-triazole**,  $\begin{matrix} \text{CH}=\text{N} \\ \diagdown \text{CH}=\text{N} \end{matrix} \text{NH}$ , aus Oso-tetrazonen, welche bei der Oxydation der aus  $\alpha$ -Diketonen und Hydrazinen resultierenden Hydrazone entstehen, z. B.



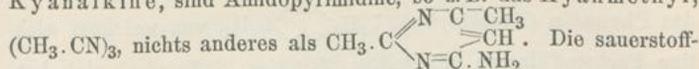
Ebenso entstehen die eigentlichen **Triazole**,  $\begin{matrix} \text{CH}=\text{N} \\ \diagdown \text{N}=\text{CH} \end{matrix} \text{NH}$ , durch Erwärmen der Säureverbindungen der Hydrazidine:



und aus den Dihydotetrazinen. Beide Körperklassen sind schwach basische Verbindungen, in denen der Imidwasserstoff auch leicht durch Metalle ersetzt werden kann.



Die Polymerisationsprodukte der aliphatischen Nitrile, die sogen. Kyanalkine, sind Amidopyrimidine, so z. B. das Kyanmethyl,

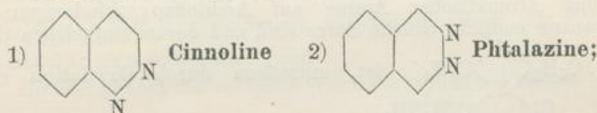


Die sauerstofffreien Pyrimidine sind starke Basen. Die sauerstoffhaltigen besitzen neben basischen Eigenschaften phenolartigen Charakter, lösen sich daher in Alkalien leicht auf.

Die **Pyrazine** endlich entstehen aus  $\alpha$ -Amidoaldehyden oder  $\alpha$ -Amidoketonen unter Wasseraustritt und Entwicklung von Wasserstoff:  $2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{HC} \begin{array}{l} \text{N} \text{---} \text{CH} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{array} \text{---} \text{CH} + \text{H}_2.$

Sie sind schwache Basen, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Durch naszierenden Wasserstoff (Natrium und Alkohol) werden sie in dem Piperidin ähnliche Hexahydroverbindungen, **Piperazine**, verwandelt. Das Diäthylendiamin,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{NH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \end{array} \text{---} \text{CH}_2$ , (S. 123) ist deshalb Piperazin genannt worden.

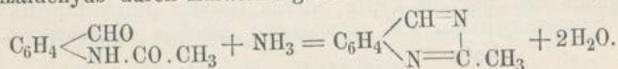
Von den Pyridazinen leiten sich her:



erstere nur in wenigen Gliedern bekannt, letztere durch Einwirkung von Hydrazin auf in den Seitenketten bromierte Orthoderivate des Benzols zu erhalten, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CHBr}_2)_2 + \text{N}_2\text{H}_4 = 4\text{HBr}$

$+ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} \text{---} \text{N} \\ \text{CH} \text{---} \text{N} \end{array}.$  Beide Verbindungsklassen besitzen basischen Charakter.

Von den Pyrimidinen leiten sich her die **Chinazoline**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH} \text{---} \text{N} \\ \text{N} \text{---} \text{CR} \end{array}$ , welche aus den Säureverbindungen des o-Amidobenzaldehyds durch Einwirkung von Ammoniak sich bilden, z. B.

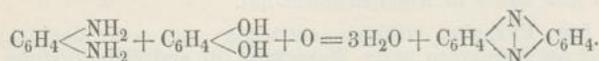


Sie sind starke Basen, welche durch naszierenden Wasserstoff in Dihydroverbindungen übergehen.

Von den Pyrazinen endlich leiten sich her die

**Chinoxaline**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \text{---} \text{CR} \\ \text{N} \text{---} \text{CR} \end{array}$ , welche aus Phenylendiamin und o-Diketonen entstehen. Sie sind schwache Basen. Durch Reduktion können sie in Di- und Tetrahydrochinoxaline übergeführt werden.

Dem Anthracen und Aeridin entspricht in seiner Konstitution das **Phenazin** (*Azophenylen*),  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{matrix} C_6H_4$ , von welchem wichtige Farbstoffklassen (*Eurhodine*, *Induline*, *Saffranine*) sich herleiten. Sie entstehen durch Einwirkung von o-Diaminen auf o-Chinone oder o-Dioxybenzole: z. B.



**Eurhodine** sind Amidophenazine, welche aus Triamidobenzol entstehen:  $NH_2 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{matrix} C_6H_4$ , ihnen entsprechen Oxyphenazine

oder **Eurhodole**,  $OH \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{matrix} C_6H_4$ . Die **Induline**, deren

einfachstes Glied  $NH=C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown NH \end{matrix} C_6H_4$  ist, entstehen durch Einwirkung aromatischer Amine auf Amidoazoverbindungen; die **Saffranine** endlich, welche Salze sind und deren einfachstes Glied

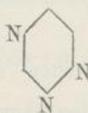
$NH_2 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{matrix} C_6H_4$  ist, entstehen durch Oxydation eines

Gemenges von p-Diaminen und m-Amidoderivaten des Diphenylamins. Sie sind meist rote Farbstoffe.

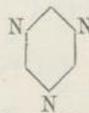
#### Triazine. Von den drei Körperklassen



$\alpha$ -Triazine



$\beta$ -Triazine.



Kyanidine

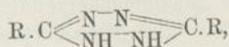
erwähnen wir nur die dritte, deren Glieder durch Einwirkung von Säureanhydriden auf aromatische Amidine entstehen: z. B.

$C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup N=C \cdot C_6H_5 \\ | \\ \diagdown N=C \cdot CH_3 \end{matrix}$ , Methyl-diphenylkyanidin aus Essigsäure-

anhydrid und Benzamidin. Zu dieser Klasse gehört auch das feste Chlorcyan,  $C_3N_3Cl_3$ , die Cyanursäure,  $C_3N_3O_3H_3$ , Melamin,  $C_3N_3(NH_2)_3$ , Ammelin,  $C_3N_3(OH)(NH_2)_2$ , Ammelid,  $C_3N_3(OH)_2NH_2$ , und die Blutlaugensalze.

**Tetrazine.** Dihydroderivate der Verbindungen mit vier benachbarten N; d. h.  $RC \begin{matrix} \diagup N-NH \\ | \\ \diagdown CR=N \end{matrix} NH$  erhält man durch Oxydation der aus o-Diketonen und Hydrazinen entstehenden Osazone.

Symmetrische Tetrazine,  $\text{RC} \begin{array}{c} \diagup \text{N}=\text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N}=\text{N} \diagup \end{array} \text{CR}$ , bilden sich sehr leicht durch Oxydation ihrer Dihydroderivate



welche ihrerseits durch Kondensation der Hydrazidine entstehen. Es sind beständige rotgefärbte, indifferente Stoffe.

Von den Oxazinen und Thiazinen ist nur das Diphen-thiazin oder Thiodiphenylamin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , zu erwähnen, von welchem sich der wichtige Farbstoff **Methylenblau**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{Cl} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , ableitet. Er wird durch Einwirkung von Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff auf Dimethyl-p-phenyldiamin erhalten.

Für eine Reihe in der Natur vorkommender Verbindungen ist die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ , **Pyron**, von der Konstitution  $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}=\text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \diagup \end{array} \text{O}$  Grundsatz, so dass die Klasse als Pyronverbindungen bezeichnet wird.

Hierher gehört die im Opium vorkommende **Mekonsäure** (Oxy-pyronicarbonsäure),  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7$  oder  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \diagup \text{C}-\text{C} \diagdown \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{C}(\text{OH}) \diagup \text{C} \diagdown \text{O} \end{array}$  (s. S. 279), welche beim Kochen mit Wasser Kohlensäure abspaltet und in Komensäure, Oxypyronicarbonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , bei der Destillation nochmals  $\text{CO}_2$  abspaltet und in Pyromekonsäure, Oxypyron,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2(\text{OH})$ , übergeht.

Hierher gehört ferner die Chelidonsäure, Pyronicarbonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ , welche im *Chelidonium majus* vorkommt, bei  $262^\circ$  schmilzt und beim Erhitzen zunächst in Komensäure (Pyronicarbonsäure),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ , dann in Pyron,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ , selbst übergeht. Das Pyron bildet bei  $32^\circ$  schmelzende Krystalle.

Alle Pyronverbindungen gehen durch Ammoniak leicht in Pyridinverbindungen über, indem das O durch NH ersetzt wird. Pyron selbst liefert  $\gamma$ -Pyridon,  $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}=\text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \diagup \end{array} \text{NH}$ .

Zur Pyrongruppe in naher Beziehung steht die Gruppe des **Xanthon**,  $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \diagdown \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \diagup \end{array} \text{O}$ , (darstellbar durch Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid). Hervorzuheben ist Dioxyxanthon, **Euxanthon**,  $\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \diagdown \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \diagup \end{array} \text{O}$ , ein im Indischgelb enthaltener gelber Farbstoff.

## Gallenstoffe.

Wir gehen nun zur Beschreibung der wichtigsten, den tierischen Organismus zusammensetzenden Stoffe über, wollen aber die Eigenschaften und Metamorphosen einiger in ihm vorkommenden Stoffe vorausschicken.

Die Galle besteht der Hauptmasse nach aus den Kalium- und Natriumsalzen zweier Säuren, der Glycocholsäure und der Taurocholsäure.

**Glycocholsäure**,  $C_{26}H_{43}NO_6$ , bildet feine, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche süß schmecken und schwach sauer reagieren. Sie ist eine einbasische Säure. Wird sie mit Zuckerlösung und darauf mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so giebt sie eine tief purpurrote Lösung. Mit verdünnten Säuren gekocht, spaltet sie sich in Glycocoll,  $CH_2(NH_2).CO_2H$  (s. S. 130) und unlösliches amorphes Dyslysin,  $C_{24}H_{36}O_3$ . Dagegen spaltet sie sich, mit verdünnten Alkalien gekocht, in Glycocoll und **Cholalsäure**,  $C_{24}H_{40}O_5$ :  $C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5$ .

Cholalsäure krystallisiert mit  $2\frac{1}{2}H_2O$  in farblosen, glasglänzenden, in Wasser unlöslichen, bei  $195^{\circ}$  schmelzenden Quadratocäedern.

**Taurocholsäure**,  $C_{26}H_{45}NO_7S$ , bildet farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln, die beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Säuren in Cholalsäure,  $C_{24}H_{40}O_5$ , und Taurin,  $C_2H_7NO_3S$  (s. S. 124) zersetzt werden.

Diese beiden Säuren, die Glycocholsäure und die Taurocholsäure, sind in wechselndem Verhältnis zueinander in der Galle fast aller Tiere enthalten. Nur in der Schweinegalle kommen zwei davon verschiedene Säuren vor, die Hyoglycocholsäure und die Hyotaurocholsäure.

Die **Hyoglycocholsäure**,  $C_{27}H_{43}NO_5$ , bildet eine farblose amorphe Masse, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Ihre Salze (die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die anderen nicht) schmecken bitter. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt sie in Glycocoll,  $C_2H_5NO_2$ , und **Hyocholalsäure**,  $C_{25}H_{40}O_4$ :  $C_{27}H_{43}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{25}H_{40}O_4$ . Die Hyocholalsäure bildet warzenförmige, in Wasser unlösliche Krystalle.

Die **Hyotaurocholsäure**,  $C_{27}H_{45}NSO_6$ , ist nur in geringer Menge in der Schweinegalle enthalten. Sie zerfällt durch Alkalien in Taurin,  $C_2H_7NSO_3$ , und Hyocholalsäure,  $C_{25}H_{40}O_4$ .

In der Galle findet sich ferner **Cholesterin**,  $C_{26}H_{44}O$  (S. 162), welches zuweilen in so bedeutender Menge sich ansammelt, dass es in knollenartigen Massen sich darin absetzt und die Gallensteine bildet.

Ausser den beiden Säuren und dem Cholesterin kommen in der Galle auch Farbstoffe vor, welchen die Galle ihre eigentümliche Farbe (goldrot beim Menschen, grasgrün bei den Pflanzenfressern) verdankt. **Bilirubin**,  $C_{16}H_{18}N_2O_3$ , hellrotes, an der Luft sich braun färbendes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Alkalien mit orangeroter, bei sehr grosser Verdünnung mit gelber Farbe löslich, wird durch Sauerstoffabsorption grün gefärbt (weshalb die goldrote Farbe der Galle beim Stehen an der Luft in Grün übergeht), indem es sich in **Biliverdin**,  $C_{16}H_{18}N_2O_4$ , verwandelt, ein schwarzgrünes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver, welches durch Schwefligsäureanhydrid gelb gefärbt wird. Sowohl Bilirubin als Biliverdin geben in alkalischer Lösung mit gewöhnlicher Salpetersäure (welche stets salpetrige Säure enthält) versetzt, eine charakteristische Farbenreaktion; die Lösung wird erst grün, dann blau, dann violett, rubinrot, schliesslich schmutzig gelb.

In den Gallensteinen ist in kleiner Menge **Bilifuscin**,  $C_{16}H_{20}N_2O_4$ , enthalten, welches eine fast schwarze, spröde, glänzende Masse ist. Ausserdem sind noch in untergeordneter Menge als Gallenfarbstoffe aufgefunden worden: **Biliprasin**,  $C_{15}H_{22}N_2O_6$ , eine glänzende, fast schwarze Masse, und **Biliumin**, ein schwarzbraunes Pulver, welches auch aus den anderen Gallenfarbstoffen beim Stehen ihrer alkalischen Lösung an der Luft sich bildet.

### Proteinstoffe.

Im Tier- und Pflanzenorganismus kommt eine Anzahl sehr hoch konstituierter Körper, teils in fester Form, teils gelöst vor, welche grosse Verwandtschaft miteinander besitzen und daher unter dem Namen **Proteinkörper** oder **Eiweissstoffe** zusammengefasst werden. Sie enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Die verschiedenen Arten unterscheiden sich auch in ihrer Zusammensetzung, doch sind diese Unterschiede so gering, dass unsere Bestimmungsmethoden nicht mehr ausreichen, um ihre Zusammensetzung auch nur in einer empirischen chemischen Formel geben zu können.

In den Pflanzen sind sie nur in geringerer Quantität enthalten, hier treten sie gegen die Kohlenhydrate zurück; dagegen bilden sie im Tierreich die Hauptmenge der organischen Bestandteile. Gleichwohl entstehen sie sehr wahrscheinlich lediglich

im Organismus der Pflanzen und werden in dem tierischen Organismus, dem sie durch die Pflanzennahrung zugeführt werden, nur assimiliert und weiter verändert.

Sie kommen entweder gelöst vor (in den pflanzlichen und tierischen Flüssigkeiten) oder ungelöst in weichem, feuchtem Zustande, und zwar als organisierte Gebilde, oder amorph (als Gerinsel in Flüssigkeiten). Ihre Lösung im Pflanzen- und Tierkörper wird durch die Gegenwart geringer Mengen von Basen oder Säuren oder auch von Salzen bewirkt. Aus dieser Lösung können sie durch Kochen, durch Alkalien, Säuren, verschiedene Salze niedergeschlagen werden und bilden alsdann meist amorphe, flockige, weiche, geruch- und geschmacklose, in getrocknetem Zustande durchscheinende spröde Massen. In reinem Wasser sind sie meist unlöslich, in verdünnten Alkalien löslich. Sie sind ausserordentlich leicht veränderlich, schon durch das Fällen aus einer Lösung, und durch das Wiederlösen werden sie in geringem Masse zersetzt. In feuchtem Zustande aufbewahrt, erleiden sie schnell tiefgreifende Zersetzung, sie faulen und liefern eine grosse Menge minder hoch konstituierter Stoffe (Kohlensäure, flüchtige Fettsäure, Fette, Milchsäure, Ammoniak, Aminbasen, Ammoniumsulfid, Leucin, Tyrosin). Faulende Eiweissstoffe teilen ihre chemische Bewegung auch manchen anderen Stoffen mit, sie wirken als Fermente, sind Gärungserreger. Durch Erhitzen mit Salzsäure werden sie in eine sehr grosse Zahl von Stoffen, namentlich in Amidosäuren, Glycocoll, Leucin, ( $C_6H_{13}NO_2$ ), Tyrosin,  $C_9H_{11}NO_3$ , Asparaginsäure,  $C_4H_7NO_4$ , Glutaminsäure,  $C_5H_9NO_4$ , in Lysatin,  $C_6H_{13}N_3O_2$ , Arginin,  $C_6H_{14}N_4O_2$ , Indol, Skatol u. s. w. gespalten.

Man erkennt Eiweissstoffe an folgenden Reaktionen:

1) Konzentrierte Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen stark gelb (Xanthoproteinreaktion). 2) Mit Mercurinitrat [ $Hg(NO_3)_2$ ] gekocht und darauf mit einer Spur salpetriger Säure versetzt, werden sie rot gefärbt (*Millons Reaktion*). 3) Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie auf Zusatz von Zuckerköhlösung anfangs rot, dann violettrot gefärbt. 4) Mit konzentrierter Salzsäure, worin sie sich in der Hitze lösen, längere Zeit gekocht, geben sie eine intensiv violettblaue Lösung. 5) In Kalilauge gelöst, werden sie auf Zusatz von Kupferlösung violettrot (*Biuret-Reaktion*) gefärbt.

Mit dem sauren Magensaft bei 30–40° digeriert, gehen alle Albumine in Lösung und verwandeln sich zunächst in Acidalbumine, dann in Propeptone oder Albumosen, endlich in die Peptone, die in Wasser leicht löslich sind und durch Erhitzen nicht koaguliert werden.

Man teilt gewöhnlich die Eiweissstoffe in folgende Klassen:

**Albumine**, Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin. Sie sind löslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien, in Kochsalz- oder Bittersalzlösungen, werden bei Gegenwart von Essigsäure aus ihrer Lösung durch Kochsalz, Bittersalz und

Ammoniumsulfat gefällt und bei Gegenwart der verschiedensten Salze durch Erwärmen auf 60–70° niedergeschlagen (koaguliert).

**Globuline**, Myosin, Fibrinogen. Sie sind unlöslich in Wasser, gleichen sonst den Albuminen.

**Caseine**, Tiercasein, Pflanzencasein (Legumine). Sie werden durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) zum Gerinnen gebracht.

**Fibrine**, Blutfibrin, Muskelfibrin (Myosin), Kleberstoffe. Sie werden unlöslich, sobald sie den Organismus verlassen.

**Proteide**, Hämoglobin, Vitellin. Sie sind Verbindungen von Albuminen mit anderen Stoffen und werden durch verschiedene Agentien in die beiden Bestandteile gespalten; sie verhalten sich zu den Albuminen wie die Glycoside zu den Zuckern.

**Albumine.** Die Albumine kommen 1) in den Pflanzensäften vor und können aus den getrockneten Pflanzen durch kaltes Wasser ausgezogen werden. Sie kommen 2) im Weissen der Vogeleier, in den tierischen Ernährungsflüssigkeiten, im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in den serösen Flüssigkeiten, in den Gewebsäften, im tierischen Samen und in der Milch vor. In allen Fällen befinden sie sich durch den Salzgehalt der Flüssigkeiten in Lösung und können durch Zusatz von vielem Wasser abgeschieden werden.

Bei 60° werden Albuminlösungen trübe, und bei 75° scheidet sich alles Albumin in weissen Flocken aus.

Bei Gegenwart geringer Mengen von Säuren oder Salzen genügt eine niedrigere Temperatur, dagegen ist bei Anwesenheit geringer Mengen von Alkalien höhere Temperatur zur Koagulation erforderlich. Stark alkalische und stark saure Albuminlösungen gerinnen nicht in der Hitze. Bei der Gerinnung wird Schwefelwasserstoff frei. Geronnenes Albumin ist unlöslich in Wasser.

Wird eine Albuminlösung mit einer Säure (z. B. Salzsäure von 0,2 Proz.) stark angesäuert, so verliert sie ihre Fähigkeit, beim Erhitzen zu coagulieren, gerinnt jedoch beim Neutralisieren mit einer Base. Die Lösung enthält nämlich sogen. Acidalbumin.

Wird koaguliertes Eiweiss mit konzentrierter Kalilauge versetzt, so erhält man eine feste elastische Gallerte, die beim Auswaschen bis zur konstanten Zusammensetzung Alkali verliert. Dieses Albumin ist Alkalialbumin genannt worden; es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, die Lösung bleibt aber nach dem Erkalten klar.

Sehr ähnlich dem Albumin sind die **Globuline**, z. B. das in der Krystalllinse des Auges enthaltene, Krystallin genannte Eiweiss. Sie kommen in untergeordneter Menge im Eiweiss, im Chylus etc. vor und werden aus ihrer Lösung durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

**Caseine.** Die Caseine sind Alkalialbuminate, welche durch Alkohol, Metallsalze und Säuren fällbar sind. Die reinen Lösungen gerinnen nicht beim Kochen, wohl aber nach Zusatz von Calciumchlorid, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat. Die natürlichen Lösungen (Milch) gerinnen allmählich beim Stehen an der Luft, weil in der Lösung Milchsäure (aus dem Milchzucker) entsteht. Sie gerinnen ferner durch Kälberlab, wahrscheinlich infolge eines im Lab enthaltenen Ferments.

Das tierische Casein ist hauptsächlich in der Milch enthalten, das Pflanzencasein (Legumin) hauptsächlich in den Leguminosen und Mandeln.

**Fibrine.** Im Blut, im Chylus, in der Lymphe und in manchen serösen Exsudaten enthalten. Das Blut gerinnt nach dem Verlassen des tierischen Organismus, und das Gerinnsel ist das Fibrin. Beim Schlagen des Blutes mit einem Glasstabe scheidet es sich faserig aus. Es bildet eine weisse, zähe, amorphe Masse.

Im Blut ist kein Fibrin enthalten, es entsteht erst durch Vereinigung von Paraglobulin und Fibrinogen. Das Paraglobulin ist hauptsächlich in den roten Blutkörperchen enthalten, diffundiert aus diesen in die Blutflüssigkeit (Plasma) und ist noch nach der Gerinnung des Blutes in der zurückbleibenden Flüssigkeit (Serum) enthalten, weil es in überwiegender Menge vorhanden ist. Es wird durch Einleiten von Kohlensäure in seine Lösung gefällt und ist dem Globulin sehr ähnlich.

Das Fibrinogen ist eine klebrige, durch Kohlensäure aus seinen Lösungen schwer ausfällbare Masse, die beim Zusammentreffen mit Paraglobulin sofort gerinnt, Fibrin erzeugt.

In den Muskeln ist eine Flüssigkeit enthalten (Muskelplasma), welche nach dem Tode durch Gerinnung erstarrt (Totenstarre). Der so abgeschiedene unlösliche Körper heisst Myosin oder Fleischfibrin.

Der dem Fibrin analoge Pflanzenstoff heisst Kleber. Er wird durch Auskneten von Weizenmehl in einem dünnen Seidengewebe, durch dessen Poren alles Stärkemehl hindurchgeht, gewonnen, bildet eine klebrige, nach dem Trocknen hornartige, spröde Masse und ist ein Gemenge mehrerer Stoffe (Glutencasein, Glutenfibrin, Mucedin und Gliadin).

**Proteide.** Die Proteide sind, wie erwähnt, Verbindungen von Eiweissstoffen mit anderen Stoffen, welche zu den Eiweissstoffen sich wie die Glycoside zum Zucker verhalten und wie diese leicht in ihre beiden Bestandteile zerfallen.

Das Blut verdankt seine rote Farbe einem in den Blutkörperchen enthaltenen roten Farbstoff, welcher in mikroskopisch kleinen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann und **Hämoglobin** heisst. Das Hämoglobin krystallisiert mit Krystallwasser, welches es beim Liegen an der Luft allmählich verliert, und löst sich in Wasser zu einer roten Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen mit Alkohol ein rostfarbener Niederschlag ab, welcher beim Auswaschen mit säurehaltigem Weingeist farblos wird und nun nichts anderes als Albumin ist. Der im säurehaltigen Weingeist sich lösende Farbstoff heisst **Hämatin**.

Das Hämatin enthält Eisen. Beim Erhitzen zersetzt es sich, und nach dem Glühen an der Luft hinterlässt es einen Rückstand von reinem Eisenoxyd. Seine Zusammensetzung ist  $C_{34}H_{34}N_4O_5Fe$ .

Das Hämoglobin, welches also eine Verbindung von Albumin mit Hämatin ist, vermittelt im Blute die Aufnahme von Gasen. Es absorbiert begierig Sauerstoff und entlässt ihn wieder, sobald man durch seine Lösung ein anderes Gas (z. B. Kohlensäure) anhaltend hindurchleitet. Ozonhaltigen Stoffen entzieht es das Ozon, welches es wie gewöhnlichen Sauerstoff wieder entlässt. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird es heller, durch Aufnahme von Kohlensäure dunkler rot gefärbt. Es ist daher sauerstoffhaltiges Blut (Arterienblut) hellrot, kohlenensäurehaltiges Blut (Venenblut) dunkelrot gefärbt.

Mit Kohlenoxyd verbindet es sich zu einer krystallisierenden blauroten Verbindung, die haltbarer als Sauerstoff-Hämoglobin ist. Ebenso verbindet es sich mit Stickstoffoxyd und mit Blausäure zu Verbindungen, die noch haltbarer sind als Kohlenoxyd-Hämoglobin.

Daher sind die drei erwähnten Verbindungen (CO, NO, HCN) starke Gifte und bewirken den Tod, weil sie das Hämoglobin unfähig machen, Sauerstoff aufzunehmen.

Das Zersetzungsprodukt des Hämoglobins, das Hämatin, bildet ein blauschwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Alkalien, Ammoniak und verdünnten Säuren lösliches Pulver, welches mit Salzsäure eine krystallisierbare, für die Nachweisung von Blut charakteristische Verbindung eingeht.

Bringt man auf den Objektträger eines Mikroskops ein Stückchen eingetrockneten Blutes, setzt ein Körnchen Kochsalz hinzu, bedeckt beides mit einer Glasplatte, lässt darauf das Pulver von einem Tropfen Eisessig durchdringen und erwärmt den

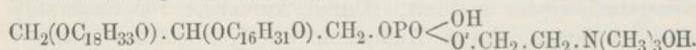
Objekträger über der Lampe, bis die Essigsäure Blasen zu werfen beginnt, so beobachtet man nach dem Erkalten der Masse unter dem Mikroskope, dass das ganze Sehfeld mit kleinen schwarzen Krystallen sich anfüllt.

Das Spektrum einer Hämoglobinlösung zeigt Absorptionsstreifen, und zwar sind dieselben verschieden für Sauerstoff-, Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Hämoglobin.

Im Dotter der Eier ist ein Stoff enthalten, welcher neben den allen Albuminaten gemeinsamen Stoffen (C, H, N, O, S) noch Phosphor enthält, das **Vitellin**. Durch warmen Alkohol zersetzt es sich in sich ausscheidendes Albumin und gelöst bleibendes **Lecithin**, welches allen Phosphor des Vitellins enthält. Das Vitellin ist demnach eine Verbindung von Albumin mit Lecithin.

Das Lecithin,  $C_{42}H_{84}NPO_9$ , ist ein eigentümliches Glycerid. Es bildet eine krystallinische, in Alkohol leicht lösliche Masse, die durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Basen zerfällt in Oelsäure,  $C_{18}H_{34}O_2$ , Palmitinsäure,  $C_{16}H_{32}O_2$ , Neurin,  $C_5H_{15}NO_2$ , (S. 122) und Glycerinphosphorsäure,  $C_3H_7O_2.H_2PO_4$  (s. S. 159).

Das Lecithin ist Glycerin, in welchem 2H durch den Oelsäure- und Palmitinsäurerest vertreten sind, das dritte H durch den Phosphorsäurerest, in welchem wiederum ein H durch den Neurinrest ausgetauscht ist, also:



Sehr verbreitet im Tier- und Pflanzenkörper sind die die Hauptmasse des Kerns der lebenden Zelle bildenden **Nucleine** (*nucleus*, Kern). Sie enthalten neben Stickstoff Phosphor, sind wenig oder gar nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkalien, wenig in verdünnten Säuren löslich und zerfallen beim Kochen mit verdünnten Säuren in Eiweiss und die **Nucleinsäuren**, welche beim weiteren Zerfall Hypoxanthin, Adenin, Guanin, Xanthin u. a. liefern.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Proteinstoffe kann, wie oben erwähnt, nur in Prozentzahlen gegeben werden, nicht in chemischen Formeln. Wir wollen einige hier aufführen:

Eierweiss	Blutalbumin	Pflanzenalbumin	Blutfibrin	Pflanzenfibrin
C = 53,4 %	53,0 %	53,4 %	52,6 %	53,4 %
H = 7,0 %	7,1 %	7,1 %	7,0 %	7,1 %
N = 15,6 %	15,6 %	15,6 %	17,4 %	15,6 %
O = 22,4 %	23,1 %	23,0 %	21,8 %	22,8 %
S = 1,6 %	1,2 %	0,9 %	1,2 %	1,1 %

Milchcasein	Leguminosencasein	Mandelcasein	Hämoglobin
C = 53,6%	51,5%	50,8%	53,8%
H = 7,1%	7,0%	6,7%	7,3%
N = 15,7%	16,8%	18,4%	16,1%
O = 22,6%	24,3%	23,7%	21,9%
S = 1,0%	0,4%	0,4%	0,5%
			Fe = 0,4%

An die Albumine schliesst sich eine Reihe stickstoffhaltiger Stoffe an, welche aus den eigentlichen Proteinstoffen entstanden, mit diesen noch grosse Aehnlichkeit besitzen, sich jedoch durch einen erheblich geringeren Kohlenstoffgehalt von ihnen unterscheiden. Sie besitzen den gemeinschaftlichen Namen **Albuminoide**.

In den Zellen und Geweben geht bei manchen pathologischen Zuständen eine eigentümliche Veränderung vor sich, die Gewebe erlangen eine wachsartige Konsistenz und werden hart. Alsdann bildet sich ein Stoff, der durch Jod allein rotbraun, durch Jod nach Benetzung mit konzentrierter Schwefelsäure grün oder blau gefärbt wird. Wegen dieser der des Stärkemehls (*Amylum*) ähnlichen Reaktion hat man diesen Stoff **Amyloid** genannt. Es ist eine farblose, zerbröckelnde Masse, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es geht schwer in Fäulnis über.

Die tierischen Bindegewebe bilden bei längerem Kochen mit Wasser eine klare Lösung, welche beim Erkalten zu einer weichen, elastischen Masse erstarrt. Dieser beim Erkalten gelatinierende Stoff heisst **Leim**. Man unterscheidet **Knochenleim** oder **Glutin** und **Knorpelleim** oder **Chondrin**.

Das **Glutin** ist in trockenem Zustande eine farblose, durchsichtige, spröde Masse, welche in Wasser aufquillt und sich (bei 40°) mit Wasser imbibiert, ohne sich zu lösen. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine dünnflüssige Lösung, die beim Erkalten gelatinirt. Durch oft wiederholtes Kochen mit Wasser, schneller mit verdünnten Säuren, und beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Gefässen auf 140° verliert es die Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatinieren.

Aus seiner Lösung wird es durch Alkohol und durch Gerbsäure gefällt. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es zersetzt (neben anderen Zersetzungsprodukten entstehen hauptsächlich **Glycocoll** und **Leucin**). In feuchtem Zustande geht es leicht in Fäulnis über.

Das **Chondrin** ist dem **Glutin** sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dass es durch verdünnte Säuren, durch Eisen-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze aus seinen Lösungen gefällt wird, und dass es bei der Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure nur **Leucin**, kein **Glycocoll** giebt. Konzentrierte

Salzsäure zersetzt es gleichfalls, es entsteht dabei unter anderem ein gärungsfähiger Zucker, Chondroglycose.

Die hornartigen Gewebe (die Haare, Wolle, Federn, Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner, Epidermis, Epithelium) enthalten als Hauptbestandteil Hornstoff oder **Keratin**. Das Keratin bildet mit Wasser keinen Leim, löst sich aber damit bei 150° digeriert auf und gelatiniert nicht nach dem Erkalten.

Haare und Wolle enthalten viel Schwefel (ca. 5 Proz.), davon einen Teil so lose gebunden, dass sie ihn an Blei oder Silber abzugeben vermögen (Schwarzfärben der Haare mit einem Bleikamm).

**Mucin** oder Schleimstoff, in Speichel, Schleim, Galle, Synovia, Harn, Samen, Fäces und in den Drüsen enthalten, bildet eine farblose, undurchsichtige, flockige Masse, die nach dem Trocknen spröde und hornartig wird. Es ist unlöslich in Wasser, quillt aber darin stark auf. In verdünnter Kochsalzlösung ist es löslich. Die Lösung ist fadenziehend und schäumt nach dem Umschütteln. Es enthält keinen Schwefel.

Endlich ist noch zu erwähnen das Elastin, das elastische Gewebe der Bindegewebsformen, welches in feuchtem Zustande sehr elastisch ist, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in trockenem Zustande hart und spröde, mit Wasser aufquellend. Beim Kochen mit Schwefelsäure giebt es Leucin, kein Tyrosin.

An die Albuminoide reiht sich noch das Seidenfibrin an, welches Hauptbestandteil der Seide ist. Es ist eine weisse, glänzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und konzentrierten Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Leucin und Tyrosin, Glycocoll und Zucker.

**Enzyme** werden die Fermente genannt, welche bei der Zerlegung der Glycoside in ihre beiden Bestandteile, bei der Gärung und Fäulnis eine wichtige Rolle spielen. Zu ihnen gehören: *Diastase*, in keimendem Getreide, *Ptyalin*, im Speichel enthalten, welche namentlich Stärkemehl in Zucker überzuführen vermögen; *Emulsin*, in den Mandeln, *Myrosin*, im Senf enthalten, welche leicht Glycoside spalten, *Papain* in *Carica Papaya*, *Pepsin* im Magensaft enthalten, welche Fibrin in Peptone überführen n. s. f.

Die Enzyme stehen den Eiweissstoffen sehr nahe, über ihre chemische Natur ist nichts bekannt, man weiss nur, dass die Wirkung der Enzyme abhängig ist von der Struktur der

Kohlenhydrate, dass einzelne Enzyme, z. B. nur ganz bestimmte Glycoside zu spalten vermögen.

Bekanntlich besteht der wesentliche Unterschied zwischen Pflanzen- und Tierleben darin, dass die ersteren aus einfacheren Verbindungen, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak etc., welche sie aus der Luft und dem Boden aufnehmen, die hochkonstituierten Verbindungen zusammensetzen, während die Tiere die von den Pflanzen aufgebauten Verbindungen aufnehmen und sie durch den Lebensprozess wieder zu den ursprünglichen einfachen Verbindungen zersetzen. Das Pflanzenleben ist ein synthetischer und Reduktionsprozess (die Pflanzen nehmen vorwiegend Kohlensäure auf und geben Sauerstoff ab), das Tierleben dagegen ist ein analytischer und Oxydationsprozess (die Tiere athmen Sauerstoff ein und Kohlensäure aus).

## Anhang.

In der Einleitung zur Beschreibung der einzelnen Körperklassen der so überaus zahlreichen Verbindungen, welche der Kohlenstoff zu bilden vermag, haben wir bereits erfahren, dass ausser der Ermittlung der Zusammensetzung einer Verbindung durch die Bestimmung ihres Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff etc. mittels der sog. organischen Analyse (S. 2) und der Ermittlung der Molekulargrösse durch Bestimmung der Dampfdichte etc. (S. 5) es notwendig geworden ist, über die gegenseitige Lagerung der einzelnen die Verbindung zusammensetzenden Atome sich Vorstellungen zu bilden, weil die Eigenschaften einer jeden Verbindung in hohem Masse abhängig ist von der Anordnung ihrer elementaren Bestandteile. Indem man die auf den Seiten 6—17 und 152—156 kurz angedeuteten Grundanschauungen über die Aneinanderkettung der Atome ausbildete, gelangte man dazu, bei den meisten selbst sehr kompliziert zusammengesetzten Stoffen sich Rechenschaft geben zu können darüber, dass so sehr viele völlig gleich zusammengesetzte Stoffe so äusserst verschieden in ihren Eigenschaften sein können. Es sind deshalb die Methoden, welche zur Aufklärung der Konstitution eines Stoffes führen, von hoher Wichtigkeit für die Entwicklung der organischen Chemie geworden. Diese Methoden sollen, soweit sie allgemeiner Anwendung fähig sind, hier kurz besprochen werden.

Wir erachten die Konstitution einer Verbindung für aufgeklärt, wenn es gelungen ist, durch eine Reihe einfacher