Bildung von Samen nothwendigen Kaliumsalze und Phosphate (Holzasche, Knochenmehl). Der Dünger befördert ferner die üppige Entwickelung der Culturpflanzen durch die Stickstoffverbindungen, welche er enthält, und welche bei der Zersetzung Ammoniak liefern. Der Landwirth hat daher den Chemiker nöthig, um zu erfahren, welche Bestandtheile sein Boden enthält, welche Salze in den Pflanzen, die er bauen will, vorkommen, um zu erfahren, welche Düngemittel er anwenden muss, um eine reichliche Ernte zu erzielen.

Der Theil der angewandten Chemie, welcher sich mit diesem wichtigen Gebiete beschäftigt, wird Agriculturchemie genannt. Forschungen auf diesem Gebiete, welches aufs Eifrigste bearbeitet wird, haben uns mit einer Reihe der wichtigsten Thatsachen bekannt gemacht, auf die wir hier nicht weiter eingehen können, sondern den Leser auf Werke über Agriculturchemie verweisen müssen.

Die künstliche Darstellung organischer Verbindungen.

Die Hauptbestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers bestehen aus Kohlenstoffverbindungen; die meisten enthalten, neben diesem Elemente, Sauerstoff und Wasserstoff und einige ausserdem auch Stickstoff. Dieselben entstehen alle aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak; wie aber aus diesen einfachen Verbindungen, welche man leicht aus ihren Elementen darstellen kann, sich die complicirten des Pflanzenkörpers bilden, darüber wissen wir bis jetzt nichts. Man glaubte lange Zeit annehmen zu müssen, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchten, als in der todten, da alle Versuche, organische Verbindungen aus den Elementen künstlich darzustellen, misslangen. Es war im Jahre 1828, als Wöhler die Beobachtung machte, dass Ammoniumcyanat in wässeriger Lösung eingedampft sich in Harnstoff verwandelt. Da nun Ammoniumcyanat sich leicht aus den Elementen aufbauen lässt, so war damit zum erstenmale eine im thierischen Organismus sich bildende Verbindung künstlich dargestellt und die Schranke, welche man bis dahin zwischen organischen und unorganischen Verbindungen gezogen hatte, gefallen. Seit dieser Zeit hat man,

besonders nachdem man die eigenthümliche Natur des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen näher erkannte, viele im Organismus entstehende Verbindungen künstlich dargestellt und täglich werden neue Synthesen ausgeführt, so dass, durch weitere Forschungen auf diesem Gebiete, man einmal dazu kommen wird näher zu verfolgen, wie der Pflanzenkörper sich aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak aufbaut. Solche Synthesen organischer Verbindungen sind im Vorhergehenden schon viele erwähnt oder angedeutet worden. Im Folgenden sind die wichtigsten derselben und die von allgemeiner Anwendung nochmals im Zusammenhange dargestellt.

Die Ameisensäure, welche sich in den Ameisen, in verschiedenen Raupenarten, in den Brennnesseln und anderen Pflanzen findet, lässt sich synthetisch auf verschiedene Weise darstellen. Bringt man feuchtes Kohlendioxid mit Kalium zusammen, so erhält man neben Kaliumhydrocarbonat das Kaliumsalz der Ameisensäure:

$$2\,CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$$

Dasselbe Salz entsteht, wenn Kohlenoxid längere Zeit mit starker Kalilauge erhitzt wird:

$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$$

Aus dem Kaliumsalz lässt sich durch Mineralsäuren leicht die Ameisensäure abscheiden.

Leitet man Kohlendioxid über erhitztes Kalium, so erhält man das Kaliumsalz der Oxalsäure, einer im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindung:

$$2\,CO_2 + K_2 = C_2O_4K_2$$

Wird ein Gemisch von Kohlendisulfiddampf und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer geleitet, so bildet sich Sumpfgas:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = C_2H_4 + 4\,Cu_2S$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entsteht Methylchlorid, das man leicht in andere Methylverbindungen überführen kann. Wird Methylalkohol mit oxidirenden Körpern zusammengebracht, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Durch Erhitzen von Methyljodid mit Zink erhält man Aethylwasserstoff:

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2$$

Indem man auf analoge Weise ein Atom Wasserstoff in dieser Verbindung wieder durch Methyl ersetzt, kommt man zu Propylwasserstoff, wird es durch Aethyl ersetzt, so erhält man Bu-

tylwasserstoff. Vermittelst dieser allgemeinen Reaction lässt sich also die ganze Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} durch Synthese aus den Elementen darstellen; jeder dieser Kohlenwasserstoffe bildet aber den Ausgangspunkt für eine grosse Anzahl ein- und mehrwerthiger Verbindungen, von denen viele, wie z. B. die fetten Säuren, im Thier- und Pflanzenkörper enthalten sind. So kann man z. B. Buttersäure erhalten, wenn man Aethyljodid mit Zink erhitzt:

$$2\,C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$$

den so erhaltenen Butylwasserstoff durch Einwirkung von Chlor in Butylchlorid überführt:

$$C_4H_{10} + Cl_2 = C_4H_9Cl + HCl$$

sodann das Butylchlorid mit Kaliumacetat erhitzt:

$$C_4H_9Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = KCl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$$

wobei Butylacetat entsteht, welches mit Kalilauge gekocht Butylalkohol liefert:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$$

Durch Oxidation dieses Alkohols entsteht sodann Buttersäure

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O + O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O$$

Wird Cyanwasserstoff mit Kalilauge erhitzt, so erhält man Ameisensäure:

$$CNH + KOH + H_2O = NH_3 + CHKO_2$$

Ersetzt man im Methylalkohol die Gruppe HO durch Cyan, so erhält man das Acetonitril, welches mit Kalilauge gekocht Essigsäure liefert:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + KHO + H_2O = NH_3 + \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2K\end{matrix}\right.$$

Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich ein jeder Alkohol in eine um ein Kohlenstoffatom reichere Säure überführen.

Die Nitrile verbinden sich ferner mit Wasserstoff zu Aminbasen:

$$CNH + H_4 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aus Blausäure erhält man Methylamin. Wird die Chlorwasserstoffverbindung dieser Base mit einer Lösung von Silbernitrit gekocht, so erhält man Methylalkohol:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N, HCl + \left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O + AgCl + H_2O + N_2$$

Aus Methylalkohol kann man dann Acetonitril darstellen, welches sich mit Wasserstoff zu Aethylamin verbindet. Vermittelst der obigen Reaction erhält man aus dieser Verbindung Aethylalkohol und daraus Propionitril, welches man in Propylamin überführen kann. Propylamin sollte den primären Propylalkohol geben. Das so erhaltene Propylamin gab aber secundären Propylalkohol; weitere Versuche müssen daher zeigen, ob diese Reaction von allgemeiner Anwendung für den Aufbau von Kohlenstoffverbindungen sind.

Von der Essigsäure ausgehend lässt sich die ganze Reihe der fetten Säuren künstlich darstellen, vermittelst der Reaction, welche auf Seite 264 beschrieben worden ist, und welche darin besteht, dass man im Methyl der Essigsäure Wasserstoff durch Natrium und dieses Metall sodann durch Alkoholradicale ersetzt.

Durch Einwirkung der Chloride der fetten Säuren auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale erhält man die Acetone, welche sich mit Wasserstoff zu secundären Alkoholen verbinden. Ersetzt man in denselben die Gruppe HO durch Jod und behandelt dann die so erhaltenen Jodide mit Zink und Salzsäure, so erhält man gesättigte Kohlenwasserstoffe, aus welchen man dann weiter, wie oben schon angegeben, eine ausserordentlich grosse Reihe von Verbindungen erhalten kann, von denen viele auch im Organismus erzeugt werden.

Unter dem Einflusse von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Aethyloxalat findet eine verwickelte Reaction statt; neben anderen Producten bildet sich Desoxalsäure, $C_5H_6O_8$, welche mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt sich in Kohlendioxid und Traubensäure spaltet:

$$C_5H_6O_8 = C_4H_6O_6 + CO_2$$

Bei der ausserordentlich hohen Temperatur, welche durch den elektrischen Flammenbogen erzeugt wird, verbinden sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen, C_2H_2, welches sich weiter mit Wasserstoff vereinigt zu Aethylen, C_2H_4. Wird aus diesem das Chlorhydrin, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, dargestellt und dasselbe mit

Kaliumcyanid erhitzt, so erhält man das Cyanhydrin, $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} CN \\ OH \end{matrix} \right.$, welches mit Kalilauge gekocht Fleischmilchsäure liefert, dieselbe Säure, welche im Muskelfleisch und Magensaft enthalten ist:

$$\left\{ \begin{matrix} CN \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{matrix} \right. + KHO + H_2O = NH_3 + \left\{ \begin{matrix} CO_2K \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{matrix} \right.$$

Im Aethylendichlorid lässt sich das Chlor durch Cyan ersetzen; das so dargestellte Cyanid giebt mit Kalilauge gekocht Bernsteinsäure:

$$\left\{ \begin{matrix} CN \\ C_2H_4 \\ CN \end{matrix} \right. + 2KHO + 2H_2O = 2NH_3 + \left\{ \begin{matrix} CO_2K \\ C_2H_4 \\ CO_2K \end{matrix} \right.$$

Durch Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bilden sich Mono- und Dibrombernsteinsäure. Mit Wasser und Silberoxid erhitzt liefert die erstere dieser Säuren Aepfelsäure und die zweite Weinsäure:

$$2\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_3Br \\ CO_2H \end{matrix} \right. + Ag_2O + H_2O = 2\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_3OH \\ CO_2H \end{matrix} \right. + 2AgBr$$

$$\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_3Br_2 \\ CO_2H \end{matrix} \right. + Ag_2O + H_2O = \left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO_2H \end{matrix} \right. + 2AgBr$$

Wenn man Acetylengas längere Zeit auf eine der dunklen Rothgluth nahe Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich zum grossen Theil in Benzol:

$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

Da nun alle aromatischen Substanzen die Benzolgruppe enthalten und sich aus diesem Kohlenwasserstoff dadurch ableiten, dass Wasserstoff in demselben durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird, so lassen sich auch viele der natürlich vorkommenden aromatischen Verbindungen künstlich im Laboratorium darstellen. So giebt Brombenzol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt Benzoesäure:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = NaBr + C_6H_5CO_2Na$$

Unter dem Einfluss von Wasserstoff verwandelt sich die Benzoesäure in ihren Aldehyd, das Bittermandelöl.

Durch Erhitzen von einer Metallverbindung des Glycocolls mit Benzoylchlorid wird die im Harn der Pflanzenfresser vorkommende Hippursäure erhalten:

$$C_7H_5OCl + C_2H_4NO_2Ag = AgCl + CgHgNO_3$$

Wie Seite 358 erwähnt lässt sich Benzol leicht in Phenol überführen. Phenol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt giebt Salicylsäure:

$$CO_2 + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2Na\end{cases}$$

Die Salicylsäure findet sich in den Blumen von *Spiraea ulmaria* und der Methyläther derselben ist das wohlriechende Oel von *Gaultheria procumbens*. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird die Salicylsäure in Salicylaldehyd, $C_6H_5\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$, übergeführt, eine wohlriechende Flüssigkeit, welche als ätherisches Oel in verschiedenen Spiraeaarten und anderen Pflanzen vorkommt. Die Natriumverbindung dieses Aldehyds giebt mit Essigsäurealdehyd erhitzt Cumarin, den wohlriechenden Stoff des Waldmeisters und der Tonkabohnen:

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\COH\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\Big\}O + H_2O + C_6H_3\begin{cases}CO\\C_2H_3O\end{cases}$$

Wird die Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt, so erhält man die in den Galläpfeln vorkommende Gallussäure, $C_7H_6O_5$:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\J_2\\CO_2H\end{cases} + 2KOH = 2KJ + C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases}$$

Die Zimmtsäure, welche im Storax, im Perubalsam verschiedener Arten von Benzoeharz u. s. w. enthalten ist, wird künstlich erhalten, wenn man Acetylchlorid mit Bittermandelöl erhitzt:

$$C_6H_5, COH + C_2H_3OCl = HCl + C_6H_5, C_3H_3O_2$$

Der Aldehyd dieser Säure ist das wohlriechende Zimmtöl; dasselbe kann leicht aus Zimmtsäure erhalten werden, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisensauren Salze erhitzt:

$$C_6H_5C_2H_2NaO_2 + CHNaO_2 = C_6H_5C_2H_3O + CO_3Na_2$$

Die hier gegebenen Beispiele, welche noch um viele hätten vermehrt werden können, zeigen zur Genüge, dass man jetzt schon eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche durch den Lebensprocess im Thier- und Pflanzenkörper gebildet werden, künstlich im Laboratorium darstellen kann.

Die nächste Zeit wird uns viele neue Synthesen der Art kennen lehren. So weiss man, dass die prächtigen Farbstoffe der Krappwurzel sich vom Anthracen, $C_{14}H_{10}$, ableiten, ein Kohlenwasserstoff, der sich leicht künstlich darstellen lässt und

aus dem man durch geeignete Reactionen diese Farbstoffe bald erhalten wird. Auch der Indigo, welcher zu den aromatischen Verbindungen gehört, wird, sobald seine chemische Constitution näher erforscht ist, einst vom Chemiker im Laboratorium dargestellt werden; ebenso die Alkaloïde, von denen viele werthvolle Arzneimittel sind, ferner die verschiedenen Arten von Zucker u. s. w., wie überhaupt jede in der organischen Welt erzeugte Verbindung, welche keine organisirte Structur besitzt, sich durch Synthese nachbilden lässt, sobald man durch genaues Studium die chemische Constitution derselben erkannt hat.
