I.

Aliphatische Verbindungen oder Fettkörper.

Die aliphatischen Verbindungen bilden einen Hauptabschnitt der Kohlenstoffchemie, der zwar mit den übrigen Gruppen durch genetische Beziehungen enge verbunden ist, dessen gesonderte Behandlung indessen theils in den Eigenthümlichkeiten dieser Substanzen, theils und namentlich in der Entwickelung und dem heutigen Stande unserer Kenntnisse ihre Begründung findet.

Zur leichteren Uebersichtlichkeit empfiehlt es sich, die Fettkörper (S. 58) nach homologen Reihen abzuhandeln. Während noch bis vor Kurzem diese Reihen nur etwa bis zum sechsten oder achten Gliede zugänglich waren, wurden dieselben durch neuere Untersuchungen (F. Krafft), die sich als wesentlichsten Hilfsmittels der Vacuumdestillation bedienten, in einer dreifachen Ausdehnung, bis zum achtzehnten oder zwanzigsten Homologen und darüber hinaus, bequem und in beliebigem Maassstabe erreichbar. Die Ursachen der Homologie, oder der Existenz von Reihen, deren einzelne Glieder sich durch die Zusammensetzungsdifferenz (CH_2) unterscheiden, sind in der Verkettungsfähigkeit und in der Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome zu suchen. Die Wirkung dieser Ursachen ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle:

Paraffine	Alkohole	Aldehyde	Fettsäuren	Glycole	Dicarbonsäuren
CH_4 Methan	$CH_3 \cdot OH$ Methylalkohol	CH_2O Formaldehyd	HCO_2H Ameisensäure	—	—
$CH_3 - CH_3$ Aethan	$CH_2 \cdot OH - CH_3$ Aethylalkohol	$CHO - CH_3$ Acetaldehyd	$CO_2H - CH_3$ Essigsäure	$CH_2 \cdot OH - CH_2 \cdot OH$ Aethylenglycol	$CO_2H - CO_2H$ Oxalsäure
$CH_3 - CH_2 - CH_3$ Propan	$CH_2 \cdot OH - CH_2 - CH_3$ Propylalkohol	$CHO - CH_2 - CH_3$ Propionaldehyd	$CO_2H - CH_2 - CH_3$ Propionsäure	$CH_2 \cdot OH - CH \cdot OH - CH_3$ Propylenglycol	$CO_2H - CH_2 - CO_2H$ Malonsäure
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ Butan	$CH_2 \cdot OH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ Butylalkohol	$CHO - CH_2 - CH_2 - CH_3$ Butyraldehyd	$CO_2H - CH_2 - CH_2 - CH_3$ Buttersäure	$CH_2 \cdot OH - CH \cdot OH - CH_2 - CH_3$ Butylenglycol	$CO_2H - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ Bernsteinsäure
. . . .	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .	. . . .
$CH_3 - (CH_2)_{16} - CH_3$ Octadecan	$CH_2 \cdot OH - (CH_2)_{16} - CH_3$ Octadecylalkohol	$CHO - (CH_2)_{16} - CH_3$ Octadecylaldehyd	$CO_2H - (CH_2)_{16} - CH_3$ Stearinsäure	$CH_2 \cdot OH - CH \cdot OH - C_{16}H_{33}$ Octadecylenglycol	$CO_2H - (CH_2)_{16} - CO_2H$ Dicarbonsäure

Einen vollständiger orientirenden Ueberblick über die wichtigsten derartigen Reihen gewähren die weiter unten stehenden Tabellen.

Die Anfangsglieder der homologen Reihen sind entweder Gase oder Flüssigkeiten, die höheren Glieder feste Körper; die Siedepunkte steigen mit der Moleculargrösse, z. B. für die unteren Homologen bei gewöhnlichem Druck um etwa 20°, für die oberen und unter verringertem Druck (15 *mm*) weit weniger, etwa 7—8°. Die Schmelzpunktsregelmässigkeiten sind je nach der Constitution der betreffenden Reihe sehr verschieden: in der Paraffinreihe oder bei analog zusammengesetzten Ketonen beobachtet man ein ziemlich regelmässiges Steigen, mit Abnahme der Schmelzpunktsdifferenzen für benachbarte Homologe nach oben; in der Fettsäurereihe (s. d.) haben die Schmelzpunkte eine eigenthümliche Periodicität und in der Oxalsäurereihe (s. d.) liegen die Verhältnisse noch verwickelter. Auch in Bezug auf das specifische Gewicht zeigen die homologen Reihen, z. B. diejenige der Paraffine, interessante Gesetzmässigkeiten. Während entferntere Glieder derselben homologen Reihe, beispielsweise Essigsäure und Stearinsäure, sich in physikalischer wie in chemischer Hinsicht oft gewaltig von einander unterscheiden, ist der Wechsel in den Eigenschaften von einem Gliede zum nächst höheren oder tieferen ein allmählicher und meist wenig auffallender.

Zur Ermittelung der Constitution homologer Substanzen untersucht man vor Allem deren Anfangsglieder. Der Methylalkohol CH_4O kann keine andere Formel haben, als $CH_3 \cdot OH$, d. h. für ihn gibt es keine Isomeren (S. 39) und seine Formel ist eindeutig. Anders liegt die Frage schon für den Aethylalkohol, C_2H_6O, bei welchem man von vorneherein zwischen den Formeln $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ und $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ im Umgewissen ist. Der Entscheid zu Gunsten der ersteren Formel erfolgt theils auf Grund der Analogie des Aethylalkohols mit dem Methylalkohol sowie des Vorhandenseins eines besonders reactionsfähigen Wasserstoffatoms, wie es nur durch die erste Formel angedeutet wird, theils auf Grund seiner Bildung aus dem eindeutigen Aethylchlorid, C_2H_5Cl oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Cl$, das bei Ersatz des Chloratoms durch Hydroxyl in Aethylalkohol übergeht, während letzterer umgekehrt bei Einwirkung von PCl_5 oder HCl wieder in dasselbe Aethylchlorid zurückverwandelt wird. Mit dem Alkohol isomer ist der Methyläther C_2H_6O, und dass diesem wirklich die andere der beiden obigen, einzig für C_2H_6O denkbaren Constitutionsformeln zukomme, nämlich $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$, folgert man sowohl aus der Synthese des Methyläthers aus Natriummethylat $CH_3 \cdot ONa$ und Methyljodid CH_3J, wie auch aus seiner entgegengesetzten Spaltung durch JH in $CH_3 \cdot OH$ und CH_3J. — Die Essigsäure $C_2H_4O_2$ entsteht durch Oxydation aus dem Alkohol C_2H_6O, indem 2H durch O ersetzt werden; dass dieser Ersatz nun vom Alkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ zum Körper $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ führt, ergibt sich u. a. daraus, dass essigsaures Natron $CH_3 \cdot CO \cdot ONa$ zu schreiben ist, indem es beim Erhitzen mit Natronhydrat HONa in Methan $CH_3 \cdot H$ und Natriumcarbonat CO_3Na_2 zerfällt; mithin ist in der Essigsäure die CH_3-gruppe vorhanden und dieselbe $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ zu formuliren. In ähnlicher Weise stellt man theils durch synthetischen Aufbau aus bekannten Körpern, theils durch Spaltungen, die zu Substanzen von bekannter Constitution führen, die Structurformel selbst recht complicirter Kohlenstoffverbindungen fest.

Paraffine oder Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die homologe Reihe der Paraffine oder gesättigten Kohlenwasserstoffe wird bei Anordnung der organischen Verbindungen nach Reihen

als die wasserstoffreichste in der Regel vorangestellt. In genau untersuchten Repräsentanten ist sie von ihrem Anfangsgliede, dem Methan oder Sumpfgas CH_4, bis zum 35. Gliede, dem Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$, zuletzt mit einigen Unterbrechungen, bekannt; auch die Existenz eines Kohlenwasserstoffs $C_{60}H_{122}$ darf man als festgestellt betrachten. Ein Ende jedoch ist für dieselbe, wie für homologe Reihen überhaupt, zur Zeit noch nicht ersichtlich. Die vier ersten Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die folgenden Flüssigkeiten und vom 16. Gliede an, dem bei $+18^0$ schmelzenden Hexadecan $C_{16}H_{34}$, hat man feste Körper vor sich. Nur wenige Homologen weiter hinauf ist auch die Grenze für die vollkommene Beständigkeit bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck schon erreicht; ganz unzersetzt verflüchtigen sich die höheren Methanhomologen nur im stark luftverdünnten Raume. In Wasser sind sie kaum oder nicht löslich; auch in Alkohol, der die Anfangsglieder leicht aufnimmt, lösen sich die höheren Kohlenwasserstoffe nur schwierig oder fast gar nicht mehr; von Aether werden sie dagegen leicht aufgenommen, bis etwa zum Heptacosan $C_{27}H_{56}$ aufwärts, welches aus seiner ätherischen Lösung durch Alkohol fast vollständig wieder ausgefällt wird. Die specifischen Gewichte der eben geschmolzenen Kohlenwasserstoffe sind vom Undecan $C_{11}H_{24}$ mit $D_{-26\cdot5} = 0\cdot7745$ bis zum Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$ mit $D_{74\cdot7} = 0\cdot7816$ nahezu gleich und nähern sich einem Grenzwerth von etwa 0·785.

Durch Reagentien werden diese mit Wasserstoff bis an die Grenze der empirischen Möglichkeit gesättigten Kohlenwasserstoffe nur schwierig angegriffen; sie vereinigen sich nach allen bisherigen Erfahrungen nicht weiter mit Wasserstoff oder Halogenen und selbst der rauchenden Salpetersäure und Schwefelsäure gegenüber erweisen sie sich als sehr beständig, weshalb auch der ursprünglich nur den höheren Gliedern der Reihe ertheilte Namen „Paraffine“ (von parum affinis) der ganzen homologen Reihe beigelegt wurde.

In keiner anderen Körperclasse kommt die Lehre von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms und der Verkettung der Kohlenstoffatome in einfacherer Form zur Geltung, als bei dem Methan und seinen Homologen. Für die drei ersten Molecularformeln hat man in Uebereinstimmung von Theorie und Beobachtung nur je einen Repräsentanten:

CH_4	$CH_3 \cdot CH_3$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
Methan	Aethan	Propan

für das vierte Glied der Methanreihe gibt es dagegen zwei **Isomere**:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_3$
Normales Butan	Isobutan od. Trimethylmethan

während das fünfte Glied der Reihe in drei Formen denkbar ist:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \cdot C \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$
Normales Pentan	Dimethyläthylmethan	Tetramethylmethan.

Diese drei theoretisch vorgesehenen Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} sind thatsächlich bekannt; die Hexane C_6H_{14} sind ebenso in fünf Modificationen denkbar und dargestellt, von den neun Heptanen C_7H_{16}, die eine verschiedene Structurformel besitzen, kennt man dagegen erst fünf, von den

achtzehn möglichen Octanen C_8H_{18} zur Zeit erst zwei; sodann sind vom Undecan $C_{11}H_{24}$ aufwärts trotz der immer rascher wachsenden theoretischen Zahl der Isomerieen fast nur die „normalen" Paraffine, in welchen man die Kohlenstoffatome in gleichmässig fortlaufender Verkettung annimmt, bekannt, und wegen ihres Vorkommens im Braunkohlenparaffin und Petroleum von praktischer Bedeutung.

Wenn man die Formel des Hexans $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 . CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ schreibt, so soll dadurch nur die Bindung der Atome, wie sie für Synthesen und Spaltungen des Molecüls in Betracht kommt, die „Constitution" des Körpers angegeben werden. Die Formel sagt aber nicht, wie man eine Zeitlang geneigt war zu glauben, dass die Kohlenstoffatome des Hexans auch im Raume geradlinig angeordnet seien, dieses ist vielmehr bei Anwendung der Lehre vom tetraëdrischen Kohlenstoffatom durchaus unwahrscheinlich (S. 60); für viele Zwecke ist indessen die einfache horizontale Schreibung die bequemste. Ebenso liegt es auf der Hand, dass die Kohlenstoffatome eines ringförmigen Complexes (S. 61) nicht in einer Geraden sich befinden können: trotzdem schreibt man häufig das bei Einwirkung von Natrium auf Hexamethylenbromid $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ entstehende Hexamethylen mit horizontaler, raumsparender Formel: $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$.

Die Constitution der normalen Methanhomologen ergibt sich aus ihren synthetischen Bildungsweisen: für das normale Butan z. B. aus der Synthese vermittelst zweier Molecüle Aethyljodid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot J$, und Zink; für das normale Octan aus der Entstehung bei Reduction des normalprimären Octyljodids $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2J$.

Neben die „normalen Paraffine" stellt man die „Isoparaffine" mit verzweigter Verkettung der Kohlenstoffatome, Substanzen, deren rationelle Formel man unmittelbar vom Methan ableiten und die man demgemäss benennen kann, wie z. B. das Tetramethylmethan $C(CH_3)_4$ (s. o.); mitunter bezieht man solche complicirter constituirte Paraffine, ihrer jeweilen bequemsten künstlichen Darstellungsweise gemäss auf bekanntere Radicale wie „Methyl", „Aethyl", „Propyl", „Isopropyl" u. s. f., wie z. B. das Diisopropyl $(CH_3)_2 : CH \cdot CH : (CH_3)_2$. Für die physikalische Unterscheidung dieser Isomeren lässt sich insbesondere angeben, dass die Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe am höchsten liegen und der Siedepunkt mit zunehmender Verzweigung der Kette fällt. (Siehe Tab. S. 69).

Während im Allgemeinen bei chemischen Verbindungen sich das Interesse gleichmässig auf die Bildungs- und Darstellungsmethoden einerseits, die Umwandlungen und Zersetzungen andrerseits vertheilt, kommen für die Paraffine fast ausschliesslich die ersteren in Betracht, da diese Substanzen zwar sehr leicht entstehen, aber weiteren Metamorphosen aller Art nur schwierig zugänglich sind. Dem entsprechend bilden die Methanhomologen nicht das praktisch wichtige Ausgangsmaterial für Körper der Fettclasse: diese Aufgabe fällt vielmehr den bequem in reinem Zustande erhältlichen sowie leicht veränderlichen Alkoholen und Säuren zu.

Daher können schon die Paraffine selbst aus allen den Verbindungen, die als ihre Substitutions- oder Oxydationsproducte aufgefasst

Uebersicht über die Methanhomologen (C_nH_{2n+2}) bis zum Pentatriacontan.

Benennung	C_nH_{2n+2}	Schmelzpunkt	Spec. Gewicht (flüssig)	Siedepunkt
Methan	CH_4	— 185·4°	0·415 bei — 164°	— 164° bei 760 *mm*
Aethan	C_2H_6	—	0·446 bei 0°	— 90° „
Propan	C_3H_8	—	0·536 bei 0°	— 37° „
1. Normales Butan	C_4H_{10}	—	0·600 bei 0°	+ 1° „
2. Isobutan		—	—	— 17° „
1. Normales Pentan	C_5H_{12}	—	0·6263 bei 17°	+ 37° „
2. Isopentan		—	0·6385 bei 14°	+ 30° „
3. Tetramethylmethan		— 20°		+ 9·5° „
Hexan (normal)	C_6H_{14}	—	0·663 bei 17°	+ 69° „
Heptan	C_7H_{16}	—	0·7006 bei 0°	+ 98·4° „
Octan	C_8H_{18}	—	0·7188 bei 0°	+ 124° „
Nonan	C_9H_{20}	— 51°	0·7330 bei 0°	+ 149·5° „
Decan	$C_{10}H_{22}$	— 32°	0·7452 bei 0°	+ 173° „
Undecan	$C_{11}H_{24}$	— 26·5°	0·7745 beim Smp.	+ 81° bei 15 *mm*
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	— 12°	0·7731 „	98° „
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	— 6·2°	0·7755 „	114° „
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	+ 5·4°	0·7738 „	129·5° „
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	+ 10°	0·7758 „	144° „
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	+ 18·2°	0·7754 „	157·5° „
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	+ 22·5°	0·7767 „	170° „
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	+ 28°	0·7768 „	181·5° „
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	+ 32°	0·7774 „	193° „
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	+ 36·7°	0·7779 „	205° „
Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	+ 40·4°	0·7783 „	215° „
Docosan	$C_{22}H_{46}$	+ 44·4°	0·7782 „	224·5° „
Tricosan	$C_{23}H_{48}$	+ 47·7°	0·7785 „	234° „
Tetracosan	$C_{24}H_{50}$	+ 51·1°	0·7786 „	243° „
Heptacosan	$C_{27}H_{56}$	+ 59·5°	0·7796 „	270° „
Hentriacontan	$C_{31}H_{64}$	+ 68·1°	0·7808 „	302° „
Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	+ 70·0°	0·7810 „	310° „
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	+ 74·7°	0·7816 „	331° „

werden dürfen, also namentlich den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkoholradicale, den Alkoholen, Aldehyden, Säuren und Ketonen leicht erhalten werden.

Allgemeinere Darstellungsmethoden sind die folgenden:

I. Ohne Aenderung der Kohlenstoffatomzahl des Ausgangsmaterials.

1. Für die Reduction der Alkohole $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ stellt man meistens zweckmässig zunächst deren Bromide oder Jodide dar und reducirt diese mit Hilfe von Natriumamalgam, oder Zink und Salzsäure, oder concentrirtem wässrigen Jodwasserstoff; z. B.:

$$C_2H_5Br + H_2 = C_2H_6 + HBr; \quad C_2H_5J + JH = C_2H_6 + J_2.$$

Man kann auch z. B. die weingeistige Lösung von C_2H_5J mit verkupfertem Zink erwärmen, worauf Aethan in regelmässigem Gasstrome entweicht.

2. Die höheren Fettsäuren $C_nH_{2n+1}\cdot CO_2H$ lassen sich durch wiederholtes Erhitzen auf 210 bis 240° mit der 3—4fachen Menge Jodwasserstoff (sp. G. 1,7) direct reduciren; so geht z. B. die Stearinsäure in normales Octadecan über:

$$C_{17}H_{35}\cdot CO_2H + 6HJ = C_{18}H_{38} + 2H_2O + 3J_2.$$

Zur Regeneration von JH aus dem Jod setzt man zwischendurch jedesmal $^1/_3$ Gewichtsthl. rothen P zu, der sich sofort mit freiwerdendem Jod verbindet.

3. Für die Darstellung sehr hoher Methanhomologen eignen sich die entsprechenden Ketone $C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot C_nH_{2n+1}$ ganz vorzüglich; man behandelt z. B. das Stearon zunächst mit PCl_5 (Erwärmen bis gegen 200°):

$$C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot C_{17}H_{35} + PCl_5 = C_{17}H_{35}\cdot CCl_2\cdot C_{17}H_{35} + POCl_3$$

und erhitzt hierauf das gewaschene Chlorid mit JH (1,7) und rothem Phosphor im Einschmelzrohr auf 200—240°:

$$C_{17}H_{35}\cdot CCl_2\cdot C_{17}H_{35} + 2H_2 = C_{35}H_{72} + 2HCl.$$

4. Auch „wasserstoffärmere" Kohlenstoffverbindungen, besonders leicht die Glieder der Aethylen- und Acetylenreihe (s. u.), gehen unter Wasserstoffaufnahme in die gesättigten Grenzkohlenwasserstoffe über.

5. Jodalkyle liefern mit Zink die Zinkalkyle, z. B. erhält man aus C_2H_5J das Zinkaethyl $(C_2H_5)_2Zn$; dieses letztere „Organometall" wird durch Wasser zersetzt, wobei sich Aethan entwickelt (Frankland):

$$(C_2H_5)_2\ Zn + 2H_2O = 2C_2H_6 + ZnO_2H_2.$$

II. Synthesen durch Vereinigung zweier Radicale.

1. Aus den Alkyljodiden (oder Bromiden) erhält man bei Einwirkung von Natrium oder Zink, nöthigenfalls durch Erhitzen im Einschmelzrohr, Paraffine unter Vereinigung der freiwerdenden Radicale (Wurtz):

$$2C_2H_5J + 2Na = C_4H_{10} + 2NaJ.$$

Der Process verläuft indessen nicht ganz so einfach, wie diese „Endgleichung" anzugeben scheint; vielmehr entstehen dabei metallhaltige Zwischenproducte, die erst bei weiterer Zersetzung den Kohlenwasserstoff liefern. Entzieht man das Halogen durch Zink so bildet sich ebenso zuerst das Zinkalkyl (s. d.) und setzt sich dann mit noch unangegriffenem Jodalkyl um:

$$2C_2H_5J + (C_2H_5)_2Zn = 2C_4H_{10} + ZnJ_2.$$

2. Paraffine erhält man durch Elektrolyse fettsaurer Salze; so das Aethan C_2H_6 bei der Elektrolyse des gelösten essigsauren Kalis (Kolbe):

$$\begin{matrix} CO_2K \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2K \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = CH_3 \cdot CH_3 + 2CO_2 + 2K.$$

Aethan und Kohlendioxyd entwickeln sich am positiven Pol; das Kalium wandert an den negativen und setzt dort Wasserstoff in Freiheit.

III. Bildung von Paraffinen unter Kohlenstoffabspaltung.

1. Hierher gehört in einer Hinsicht schon die eben genannte Elektrolyse fettsaurer Salze. — Fettsaure Salze spalten beim Glühen mit Alkalien, Erdalkalien, die höheren Homologen mit Natriumalkoholaten, Carbonat unter Paraffinbildung ab. Essigsaures Natron liefert so Methan:

$$CH_3 \cdot CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Ebenso verhalten sich die Oxalsäurehomologen; Sebacinsäure z. B. gibt Octan bei geeigneter Behandlung ihres Natronsalzes:

$$CO_2Na.\ C_8H_{16} \cdot CO_2Na + 2NaOH = C_8H_{18} + 2CO_3Na_2.$$

2. Höhere Paraffine zerfallen bei starker Ueberhitzung in niedere Homologe neben Olefinen, nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_n\ H_{2n+2} = C_{n-m}H_{2n+2-2m} + C_m\ H_{2m}.$$

Für die Praxis hat diese Zersetzung grosse Bedeutung, denn so oder in ähnlicher Weise kann man sich die Hauptvorkommnisse der Methanhomologen entstanden denken. Dieselben sind daher auch durchweg ein Gemisch von mehr oder weniger zahlreichen Homologen, vor allen das natürliche Erdöl oder Petroleum (namentlich das amerikanische); ebenso das durch trockene Destillation der Braunkohle und anderer Fossilien (seit 1854) gewonnene Handelsparaffin.

Einzelne Glieder der Paraffinreihe.

Methan, CH_4. Diese einfachste Verbindung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, das Methan, wurde zuerst als „Sumpfgas“ beobachtet (Volta 1778), indem es sich bei der Zersetzung wasserstoffreicher organischer Substanzen unter Luftabschluss und bei Gegenwart von Wasser, z. B. durch Gährung aus Cellulose ($C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3CH_4 + 3CO_2$), sehr häufig bildet. Ebenso tritt es bisweilen auch in grossen Mengen in Steinkohlengruben als explosives „Grubengas“ auf. Im rohen Petroleum findet es sich gelöst, weshalb es mitunter (Baku, Nordamerika, Italien) der Erde entströmt. Ueberhaupt bildet sich Methan oft auch bei der trockenen Destillation organischer Substanzen: das Leuchtgas aus Steinkohlen enthält davon etwa 30—40 Procent. — Synthetisch wird es am einfachsten aus Kohlenoxyd CO und Wasserstoff $3H_2$ dargestellt unter dem Einfluss des electrischen Funkens; ferner aus Schwefelkohlenstoff, der direct aus den Elementen Schwefel und Kohle entsteht, erhalten, indem man denselben dampfförmig mit Schwefelwasserstoffgas gemengt über glühendes Kupfer leitet:

$$CS_2 + 2\ H_2S + 8\ Cu = CH_4 + 4\ Cu_2S.$$

Sehr reines Methan erhält man durch Reduction einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl CH_3J mit verkupfertem Zink. Von grossem theoretischem Interesse ist auch die Zerlegung des aus seinen Elementen gewinnbaren Aluminiumcarbids C_3Al_4 durch

Wasser: $C_3Al_4 + 12\ H_2O = 3\ CH_4 + 2\ Al_2O_6H_6$; der schon in der Kälte stattfindende Process deutet die Möglichkeit einer Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe im Erdinnern, im Sinne einer der aufgestellten Theorien an. Am leichtesten erhält man (vgl. S. 71) grössere Mengen Methan durch Erhitzen von Natriumacetat (2 Thl.) mit Natronkalk (4 Thl.) oder besser noch mit Aetzbaryt (6 bis 8 Thl.).

Das Methan bildet ein farbloses Gas, vom spec. Gew. 0·559. Es ist nahezu geruchlos. Der Siedepunkt liegt bei — 164°, der Schmelzpunkt bei — 185.4°. Das spec. Gew. des flüssigen Methans ist 0·415 bei — 164°. In kaltem Wasser ist das Methan äusserst wenig löslich (0.05 Vol.), um ein geringes mehr (0.5 Vol.) in Alkohol. Es brennt mit kaum leuchtender Flamme; mit Luft und Sauerstoff bildet es explosive Gasgemische; Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im diffusen Licht substituirt es den Wasserstoff, und im Sonnenlicht erfolgt nach einiger Zeit Verpuffung unter Kohlenabscheidung.

Aus dem Methan lassen sich die sämmtlichen übrigen Kohlenstoffverbindungen nicht bloss durch eine theoretisch fingirte Substitution des Wasserstoffs ableiten, sondern auch wirklich darstellen, wenngleich diese Uebergänge ein praktisches Interesse einstweilen nicht besitzen. Benutzt man das aus 1 Vol. Methan und 1 Vol. Chlor erhältliche Methylchlorid CH_3Cl als Durchgangsproduct, so gelangt man unschwer successive zu den folgenden wichtigen Verbindungen:

$$\underset{\text{Methan}}{CH_4} \rightarrow \underset{\text{Methylchlorid}}{CH_3Cl} \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_3 \cdot OH\ \text{(Holzgeist)} \\ CH_3 \cdot CN \rightarrow \underset{\text{Methylcyanid}}{CH_3 \cdot CO_2H} \rightarrow \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 \cdot COH} \rightarrow \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH} \end{matrix}$$

Aethylalkohol

Aus diesen Substanzen lässt sich dann weiter die grosse Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen synthetisch gewinnen. — Die Natur bedient sich jedoch zur Ausführung ihrer noch weit wichtigeren Synthesen des anderen, ebenfalls für die organischen Verbindungen vorgeschlagenen Typus, des Kohlendioxyds.

Aethan, C_2H_6 (Frankland und Kolbe, 1848). Ist ebenfalls im Rohpetroleum gelöst und entweicht an einzelnen Stellen der Erde als Gasstrom. Synthetisch erhält man es durch Elektrolyse der Essigsäure (S. 71) oder aus Jodmethyl und Natrium; aus Acetylen C_2H_2 entsteht es durch Aufnahme von Wasserstoff, entweder unter Vermittlung von Platinschwarz oder beim Erhitzen auf 500°. Am bequemsten lässt es sich darstellen durch Reduction von Jodaethyl in alkoholischer Lösung mit Zinkkupfer. Es bildet ein farb- und geruchloses Gas, das sich unter 46 Atmosphären bei 4° verflüssigt. Flüssig hat es das spec. Gewicht $D_0 = 0{\cdot}446$. Der Siedepunkt liegt bei — 90°. In Wasser löst es sich sehr wenig; Alkohol löst das anderthalbfache Volum. Es entzündet sich leicht und brennt mit schwach leuchtender Flamme. Das Aethan lässt sich mit Hilfe des Aethylchlorids C_2H_5Cl weiter in beliebige andere organische Verbindungen überführen.

Propan, C_3H_8. Im Petroleum gelöst; wird am leichtesten aus Isopropyljodid durch Reduction mit Kupferzink in alkoholischer Lösung erhalten. Farbloses Gas, ziemlich leicht condensirbar und dann bei — 37° siedend. $D_0 = 0.536$. In Wasser sehr wenig löslich; Alkohol löst das sechsfache Volum.

Butan, C_4H_{10}. Existirt in zwei isomeren Formen (S. 67):

1. Normales Butan (Butylwasserstoff, Diäthyl), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Im Petroleum gelöst; synthetisch aus Aethyljodid und Zink bei 150°. Siedepunkt + 1°; flüssig hat es das specifische Gewicht $D_0 = 0{\cdot}60$. In Wasser löst es sich nicht; Alkohol löst bei 14° 18 Volumina.

2. Isobutan (Trimethylmethan), $CH \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Darstellung lässt man tertiäres Butyljodid langsam auf Zink fliessen, welches mit Wasser übergossen ist. Gas, das sich erst bei — 17° verflüssigt.

Pentan, C_5H_{12}. Ist in drei isomeren Modificationen bekannt.

1. Normales Pentan, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$. Sehr flüchtige, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 37° siedet. $D_{17} = 0{\cdot}6263$.

2. Isopentan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Bei 30° siedende Flüssigkeit; $D_{14} = 0{\cdot}6385$. Wie das vorige noch bei tiefer Temperatur flüssig.

3. Tetramethylmethan, $C(CH_3)_4$. Siedepunkt + 9·5°; erstarrt bei —20° zu salmiakartigen Krystallen.

Hexan, C_6H_{14}. Die fünf von der Theorie vorgesehenen Isomeren sind sämmtlich bekannt; sie bilden sehr flüchtige Liquida.

1. Normales Hexan, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$. Hauptbestandtheil des flüchtigsten Petroleumäthers, entsteht u. a. aus Mannit und Dulcit durch Reduction (des zuvörderst gebildeten ß-Hexyljodids). Schwach ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 69°; $D_{17} = 0{\cdot}663$. 2. Diisopropyl $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Aus Isopropyljodid und Na. Siedepunkt 58°. 3. Methyldiaethylmethan $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_3$. Siedepunkt 60°. 4. Dimethylbutan $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Siedepunkt 62°. 5. Trimethylaethylmethan $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C_2H_5$. Siedepunkt 48°.

Normales Heptan, $CH_3(CH_2)_5 \cdot CH_3$. Ist wie die übrigen normalen Kohlenwasserstoffe im amerikanischen Erdöl vorhanden; in reichlicher Menge und sehr rein wird es durch Destillation des Terpentins von Pinus sabiniana mit Wasserdampf erhalten. Farblose, leicht bewegliche und ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 98·4° siedet. $D_0 = 0{\cdot}7006$.

Während von den neun theoretisch möglichen Heptanen fünf bekannt sind, wird nach oben die Kenntniss der isomeren Paraffine immer beschränkter. Von den achtzehn denkbaren Octanen kennt man z. B. nur zwei und das Nonan, sowie die auf dieses folgenden höheren Homologen sind nur in den normalen Formen genau bekannt.

Normales Octan, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3$. Im Erdöl; aus Normalbutyljodid und Natrium, normalem Octyljodid und Natriumamalgam, Sebacinsäure und Aetzbaryt. Siedepunkt 124°. $D_0 = 0{\cdot}7188$. Diisobutyl, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Aus Isobutyljodid und Natrium. Siedepunkt 108·5°. $D_0 = 0{\cdot}7135$.

Die Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe (s. d. Tab.) vom Nonan $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$ bis zum Tetracosan $CH_3 \cdot (CH_2)_{22} \cdot CH_3$, ferner das Heptacosan $CH_3 \cdot (CH_2)_{25} \cdot CH_3$, Hentriacontan $CH_3 \cdot (CH_2)_{29} \cdot CH_3$ und Pentatriacontan $CH_3 \cdot (CH_2)_{33} \cdot CH_3$ wurden von F. Krafft aus den normal constituirten Säuren der Ameisensäurereihe mit 10, 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen dargestellt und genau untersucht. Dazu wurden theils die freien Säuren selbst durch Jodwasserstoff und Phosphor redu-

cirt, theils die Ketone $C_nH_{2n}O$, die mit der in jedem Falle erforderlichen Kohlenstoffatomzahl aus den Barytsalzen dieser Säuren bei der trockenen Destillation für sich oder mit essigsaurem Baryt oder heptylsaurem Baryt erhalten werden können. Diese sämmtlich nach ihrer Bildungsweise gleichfalls normalen Ketone wurden zur Eliminirung des Sauerstoffs zunächst mit Phosphorpentachlorid und die gebildeten Chloride nach dem Waschen mit Wasser ohne weiteres mit der Reductionsmischung behandelt (vgl. oben S. 70).

Die Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe durch Reduction der geeigneten Ausgangsmaterialien lässt sich beispielsweise vom Nonan C_9H_{20} bis zum Nonadecan $C_{19}H_{40}$ leicht so veranschaulichen, dass ihr genetischer Zusammenhang sowie ihre normale Constitution klar zu Tage treten:

Caprinsäurederivate:

C_9H_{20} aus Nonylsäure (3)
$C_{10}H_{22}$ aus Caprinsäure (1)
$C_{11}H_{24}$ aus Rautenoelketon (2) identisch mit $C_{11}H_{24}$ aus Undecylsäure (3)

Myristinsäurederivate:

$C_{13}H_{28}$ aus Tridecylsäure (3) identisch mit $C_{13}H_{28}$ aus Keton $C_{13}H_{26}O$ (2)
$C_{14}H_{30}$ aus Myristinsäure (1)
$C_{15}H_{32}$ aus Keton $C_{15}H_{30}O$ (2) identisch mit $C_{15}H_{32}$ aus Pentadecylsäure (3)

Stearinsäurederivate:

$C_{17}H_{36}$ aus Margarinsäure (3) identisch mit $C_{17}H_{36}$ aus Keton $C_{17}H_{34}O$ (2)
$C_{18}H_{38}$ aus Stearinsäure (1)
$C_{19}H_{40}$ aus Keton $C_{19}H_{38}O$ (2)

Laurinsäurederivate:

$C_{11}H_{24}$ aus Undecylsäure (3)
$C_{12}H_{26}$ aus Laurinsäure (1)

Palmitinsäurederivate:

$C_{15}H_{32}$ aus Pentadecylsäure (3)
$C_{16}H_{34}$ aus Palmitinsäure (1)

Man gewann in jeder der vorstehenden Gruppen aus dem Ausgangsmaterial (1) dasjenige (2) und durch Oxydation des letzteren die Säure (3): diese Präparate wurden jedes für sich reducirt und so die höheren Homologen des Methans rein erhalten. Aus der Identität der verschiedenen ungeraden Glieder der ganzen Folge ergibt sich die normale Constitution aller dieser Kohlenwasserstoffe. Die letztere wird übrigens auch dadurch festgestellt, dass die als Hauptausgangskörper benutzten Fettsäuren (s. d.) normale Carbonsäuren sind, wie aus ihrem Abbau bis zur Normalnonylsäure und anderen Umständen hervorgeht.

Für die höchsten in reinem Zustande bekannten Glieder der Sumpfgasreihe, z. B. das normale Pentatriacontan, $CH_3 \cdot (CH_2)_{33} \cdot CH_3$, ergibt sich die Zugehörigkeit zur Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe aus der Bildung durch Reduction von Stearon, $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CO \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_3$, welch' letzteres man durch trockene Destillation des Barytsalzes der Stearinsäure (= normale Heptadecylcarbonsäure), $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CO_2H$, erhält u. s. f. Bei Einwirkung von Natrium auf normales Hexadecyljodid (Cetyljodid), $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2J$, erhält man mit Leichtigkeit das Dotriacontan $C_{32}H_{66}$ (s. d. Tab.). Diese schon zur Darstellung des Dimethyls oder Aethans, $CH_3 \cdot CH_3$, verwendbare Reaction ist so allgemein, dass mit ihrer Hilfe auch das freilich nicht näher untersuchte bisher höchste Glied der Reihe, das Hexacontan, $C_{60}H_{122}$, Schmelzpunkt 102°, aus Myricyljodid $C_{30}H_{61}J$ und Kalium gewonnen wurde. Alle diese künstlich gewonnenen Kohlenwasserstoffe haben zunächst besonderes Interesse durch ihre physikalischen Eigenschaften, dann aber sind sie von Bedeutung wegen ihrer Identität mit den Bestandtheilen gewisser Erdölsorten und Handelsparaffine.

Vorzugsweise ist es das amerikanische Erdöl (in der 100 Kilometer langen Oelregion Pennsylvaniens 1859 entdeckt), welches die Glieder der Sumpfgasreihe von den

ersten gasförmigen Homologen bis hinauf zu den festen Paraffinen enthält. In den Gasen, welche den Petroleumquellen entströmen, finden sich 60—90% Methan, weniger Aethan und Propan. Aus dem Rohöl selbst erhält man durch fractionirte Destillation durchschnittlich je 10% Petroleumäther (Siedep. 30—70°; spec. Gew. 0·67; Pentan und Hexan), Benzin (Siedep. 70—90°; spec. Gew. 0·70—0·72; Hexan und Heptan), Ligroin (Siedep. 90—120°; Heptan und Octan), 50—55% Leuchtöl oder Kerosin (die zwischen 150 und 300° siedenden Kohlenwasserstoffe spec. Gew. 0·78—0·82; wird zur Reinigung zuerst mit concentrirter Schwefelsäure, sodann mit Natronlauge behandelt, raffinirt), und etwa 20% Paraffinöl. Dieses letztere scheidet bei der Abkühlung die höheren festen Methanhomologen grossentheils ab. (Das „Vaselin" ist ein salbenartiges, säurefreies und nicht eintrocknendes Schmiermittel von vielfacher Anwendung.) Die Production des amerikanischen Petroleums ist nicht mehr im Zunehmen. — Ein höheres specifisches Gewicht und eine andere Zusammensetzung hat das kaukasische Erdöl, das besonders Benzolkohlenwasserstoffe und Wasserstoffadditionsproducte derselben oder „Naphtene" $C_n H_{2n}$ enthält. Bezüglich der Zusammensetzung in der Mitte steht das galizische Petroleum; dasselbe scheint auch für die freilich nur in verhältnissmässig geringen Mengen auftretenden deutschen Erdöle der Fall zu sein.

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n}$ bilden sich beim Lösen von Spiegeleisen in verdünnten Säuren; die Hypothese, nach welcher das Erdöl seine Entstehung dem Zutritt von Wasser zu glühenden Kohlenstoffmetallen des Erdinnern verdanken soll, verdient besondere Berücksichtigung, seitdem im Calciumcarbid das beste Material zur Darstellung des Acetylens erkannt worden ist, und sich Methan aus Aluminiumcarbid mit Wasser bereiten lässt (s. o.)

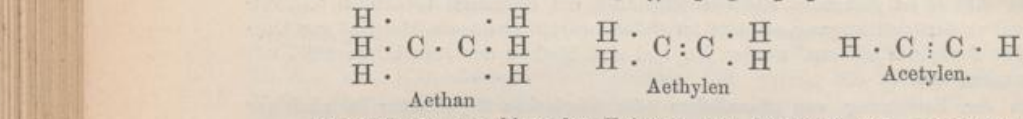
Auch der Zersetzung von pflanzlichen oder thierischen Organismen bei niedriger Temperatur (wie bei der Sumpf- oder Grubengasbildung verlaufend) kann man die Bildung des Erdöls zuschreiben. Von anderer Seite werden einzelne Petroleumsorten als das Product der trockenen Destillation von Kohlenlagern und bituminösen Schiefern betrachtet.

Seit 1830 hat man in der That gefunden, dass die Paraffine sich unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes, Torfs, der Braunkohle, Bogheadkohle, Blätterschiefer befinden. — Der Theer wird namentlich durch Erhitzen von Braunkohle in stehenden Retorten aus Eisen oder Chamotte erhalten und durch Destillation in Rohöle und Paraffinmasse getrennt; letztere wird mit Schwefelsäure behandelt und nach der Krystallisation in Filterpressen und hydraulischen Pressen von den schweren Oelen befreit. Die Presskuchen werden zweimal mit Photogen zusammengeschmolzen und jedesmal unter etwa 200 Atm. Druck ausgepresst. Vom noch anhaftenden leichten Oele befreit man sie durch anhaltende Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen, rührt hierauf bei 80° mit Thierkohle oder 2 bis 3% Entfärbungspulver zusammen, filtrirt durch Faltenfilter und giesst zu Blöcken, Tafeln oder Kerzen. Das sogenannte Prima- oder Hartparaffin ist von bläulichweisser Farbe, durchscheinend, vollständig geruchlos und schmilzt von 52° bis 58°; die weicheren Paraffine, welche man ebenso aus den Rohölen und den ausgepressten Oelen gewinnt, schmelzen bei 30° bis 52°. Je nach der Qualität eines Theeres erhält man aus demselben 15 bis 17% Paraffin und 30 bis 36% helle Mineralöle (Solaröle zur Beleuchtung, Maschinenschmieröl); nebenher noch etwa 15% dunkle sogenannte Paraffinöle (Material zur Oelgasgewinnung); die Destillationsrückstände liefern Asphalt. Die Isolirung der einzelnen in einem solchen Gemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe ist in Folge des geringen Unterschieds der sämmtlichen Eigenschaften eine sehr schwierige, ohne Substanzverlust nicht lösbare Aufgabe und bisher nur in sehr vereinzelten Fällen wirklich ausgeführt worden. So wurden aus 350 Gramm eines gegen 35° schmelzenden Braunkohlenparaffins durch oft wiederholte fractionirte Destillation unter 15 *mm* Druck zusammen 263·2 *gr* reine Kohlenwasserstoffe von den in der Tabelle angegebenen Eigenschaften gewonnen, und zwar: Heptadecan $C_{17}H_{36}$: 5 *gr*; Octadecan $C_{18}H_{38}$: 22·9 *gr*; Nonadecan $C_{19}H_{40}$: 79·4 *gr*; Eicosan $H_{20}H_{42}$: 85·1 *gr*; Henicosan $C_{21}H_{44}$: 42·4 *gr*; Docosan $C_{22}H_{46}$: 20·1 *gr*; Tricosan $C_{23}H_{48}$: 8·3 *gr*.

Ein Material zur Paraffingewinnung, welches neuerdings von einiger Bedeutung geworden ist, den Ozokerit, findet man in Ostgalizien (ferner am kaspischen Meer etc.); derselbe wird durch ein geeignetes Raffinationsverfahren ohne Destillation zu einer wachsähnlichen Masse, dem Ceresin, verarbeitet.

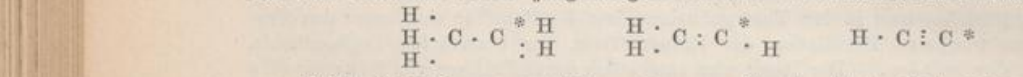
Olefine oder Alkylene C_nH_{2n}.

Das Bestreben des Kohlenstoffatoms sich mit seinesgleichen zu verbinden, wie es namentlich in den höheren Paraffinen mit sehr langen Atomketten so auffällig zu Tage tritt, äussert sich auch in der weiteren Form, dass zwei Kohlenstoffatome unter einander doppelt (C : C) und dreifach (C ⋮ C) gebunden sein können. Es ist das wenigstens die sehr einfache theoretische Vorstellung, welche man sich von der Constitution der sogenannten „wasserstoffärmeren" oder „ungesättigten" Verbindungen seit einer Reihe von Jahren mit immer grösserer Wahrscheinlichkeit macht. Man hat die Reihe C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2:



Aethan Aethylen Acetylen.

Es wird bei Ausschluss der Existenz von „Lücken" oder „ungesättigten Einzelvalenzen" dann auch sofort klar, warum die Kohlenwasserstoffe C_2H_5, C_2H_3, C_2H nicht dargestellt werden konnten, da diese auch bei mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome nur unter Annahme solcher „ungesättigter Valenzen" zu formuliren sein würden;



Solche Verbindungen erscheinen aber vom Standpunkt der Valenzlehre in Uebereinstimmung mit den bisher beobachteten Thatsachen nicht als existenzfähig.

Die den gesättigten oder Grenzkohlenwasserstoffen zunächst stehende wasserstoffärmere Reihe ist diejenige der Olefine C_nH_{2n}, welche im Anschluss an ihr Anfangsglied, das Aethylen C_2H_4 oder ölbildende Gas (gaz oléfiant), so bezeichnet werden. Sämmtliche Glieder der Reihe C_nH_{2n} haben die nämliche procentische Zusammensetzung mit 85·71 %C. und 14·29% H.

Das Anfangsglied der Reihe ist das Aethylen C_2H_4, indem ein Kohlenwasserstoff CH_2, „Methylen", nicht dargestellt werden konnte. Wenigstens entstehen statt eines solchen Aethylen und Homologe, wenn man dem Holzgeist CH_4O die Elemente des Wassers entzieht, das Methylenjodid CH_2J_2 durch Natrium oder Kupfer zersetzt u. s. f. Aber auch das Aethylen und die höheren Homologen desselben polymerisiren sich leicht bei der Behandlung mit Chlorzink oder Schwefelsäure.

Die Zahl der Isomerieen ist für die Olefine grösser als in der Methanreihe, indem bei ersteren, vom Butylen aufwärts, noch die Stellung der Doppelbindung variiren kann. Schon das Butylen tritt daher in drei, das Amylen in fünf isomeren Formen auf. Dagegen ist die Kenntniss der Olefinreihe nach oben noch eine sehr lückenhafte. Ein Mittel zur Trennung von Isomeren bietet häufig deren verschiedene Verwandtschaft zu additionsfähigen Agentien wie rauchende Salzsäure oder schwach ver-

dünnte Schwefelsäure. Durch die Oxydation werden isomere Olefine häufig leicht unterschieden; so zerfällt β-Hexylen $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . CH_3$ durch Chromsäure in CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure, während Tetramethyläthylen $(CH_3)_2 . CH : CH . (CH_3)_2$. in der Kälte nur Aceton liefert.

Mit dem Propylen ist ferner isomer das »Trimethylen« (s. d.), mit den Butylenen das „Tetramethylen" u. s. f.

Eine Uebersicht über die wichtigeren Olefine gibt Tab. S. 78.

Bildungsweisen der Olefine.

1. Die allgemeinste und bequemste Bildungsweise der Olefine besteht in der Zerlegung von Alkoholen, entweder durch den Einfluss der Wärme:

$$C_n H_{2n+2} O = C_n H_{2n} + H_2O,$$

oder unter Mitwirkung von wasserentziehenden Agentien, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. s. f. Hierbei findet gewöhnlich unter Wasseraustritt zunächst eine Esterbildung statt, worauf der entstandene saure oder neutrale Ester unter Olefinbildung zerfällt:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C_2H_5 \cdot SO_4H} = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2}.$$

$$\underset{\text{Palmitinsäurecetylester}}{C_{16}H_{33} \cdot C_{16}H_{31}O_2} = \underset{\text{Hexadecylen}}{C_{16}H_{32}} + \underset{\text{Palmitinsäure.}}{C_{16}H_{32}O_2}.$$

Die Zersetzung der unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Spaltung flüchtigen höheren Palmitinsäureester durch Destillation ist eine vortreffliche Darstellungsmethode besonders der höheren Olefine. — Die Reaction ist umkehrbar, indem bei tieferen Temperaturen Addition der Olefine sowohl an Schwefelsäure, wie auch an Fettsäuren erfolgt.

2. Aus den Bromiden $C_n H_{2n+1} Br$ oder Jodiden der Alkohole bilden sich die Olefine sehr leicht beim Erwärmen derselben mit Kali- oder Natronlauge:

$$C_2H_5J + KOH = C_2H_4 + JK + H_2O.$$

3. Beim Behandeln verschiedener disubstituirter Paraffine mit metallischem Zink oder Natrium entstehen Olefine:

$$C_3H_6Br_2 + Na_2 = C_3H_6 + 2\ BrNa.$$

4. Manche monosubstituirten Olefine werden durch nascirenden Wasserstoff leicht zu Olefinen reducirt:

$$C_3H_5J + H_2 = C_3H_6 + JH.$$

5. Von synthetischen Bildungsweisen ist die Entstehung von Butylen durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Bromäthylen zu erwähnen:

$$Zn\ (C_2H_5)_2 + 2C_2H_3Br = 2C_2H_3 \cdot C_2H_5 + ZnBr_2.$$

6. Einzelne höhere Olefine bilden sich durch Condensation unter dem Einfluss von wasserentziehenden Mitteln. So resultirt das Isodibutylen aus Trimethylcarbinol und Isobutylen:

$$(CH_3)_3C(OH) + CH_2 : C(CH_3)_2 = (CH_3)_3C \cdot CH : C(CH_3)_2 + H_2O.$$

Uebersicht über die Olefine C_nH_{2n}.

Benennung	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gew.
Aethylen	$CH_2.CH_2$	—160°	–105°(760*mm*)	
Propylen	$CH_3 \cdot CH:CH_2$			
1. Normalbutylen (Aethyläthylen)	$CH_3.CH_2.CH:CH_2$		— 5°	
2. Pseudobutylen (symm. Dimethyläthylen)	$CH_3.CH:CH.CH_3$		+ 1°	
3. Isobutylen (unsymm. Dimethyläthylen)	$(CH_3)_2C:CH_2$		— 6°	
1. α-Amylen (Propyläthylen)	$CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$		39°	
2. β-Amylen (symm. Methyläthyläthylen)	$CH_3.CH_2.CH:CH.CH_3$		36°	
3. γ-Amylen (unsymm. Methyläthyläthylen)	$(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$		31°	0·670 bei 0°
4. α-Isoamylen (Isopropyläthylen)	$(CH_3)_2CH.CH:CH_2$		21·3°	0·648 bei 0°
5. β-Isoamylen (Trimethyläthylen)	$(CH_3)_2C:CH(CH_3)$		37°	0·678 bei 0°
1. Normalhexylen (Butyläthylen)	$CH_3(CH_2)_3CH:CH_2$		68°	
2. β-Hexylen (symm. Methylpropyläthylen)	$CH_3(CH_2)_2CH:CH.CH_3$		67°	
3. Tetramethyläthylen	$(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$		73°	
4. Dimethyläthyläthylen	$(CH_3)_2C:CH(C_2H_5)$		67°	
Normalheptylen	$CH_3(CH_2)_4CH:CH_2$		98°	0·703 bei 20°
Normaloctylen	$CH_3(CH_2)_5CH:CH_2$		123°	0·722 bei 17°
Normaldecylen	$CH_3(CH_2)_7CH:CH_2$		172°	0·751 bei 15°
Normaldodecylen	$CH_3(CH_2)_9CH:CH_2$	—31°	96°(15 *mm*)	0·7954 (Eben geschmolzen)
Normaltetradecylen	$CH_3(CH_2)_{11}CH:CH_2$	—12°	127°(15 *mm*)	0·7936 (Eben geschmolzen)
Normalhexadecylen	$CH_3(CH_2)_{13}CH:CH_2$	+ 4°	154°(15 *mm*)	0·7917 (Eben geschmolzen)
Normaloctadecylen	$CH_3(CH_2)_{15}CH:CH_2$	+ 18°	179°(15 *mm*)	0·791 (Eben geschmolzen)

7. Die Elektrolyse zweibasischer Säuren, z. B. der Bernsteinsäure in alkalischer Lösung, führt zu Olefinen:

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = CH_2:CH_2 + 2\ CO_2 + H_2.$$

8. Wie schon bei den Paraffinen erwähnt wurde, zerfallen diese bei starker Ueberhitzung in niedere Homologe neben Olefinen, nach der Gleichung:

$$C_nH_{2n+2} = C_{n-m}H_{2n+2-2m} + C_mH_{2m}.$$

Verhalten der Olefine.

Eine ganz besonders hervorragende Eigenschaft solcher wasserstoffärmerer oder ungesättigter Körper ist die Fähigkeit, Wasserstoff, die

Halogenwasserstoffe und Halogene direct aufzunehmen, indem hierbei die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome wieder in die einfache übergeht. Angelagert werden auch $HClO$, SO_3, SO_4H_2, SCl_2.

Bei Addition von Wasserstoff gehen die Olefine in die Paraffine von gleicher Kohlenstoffatomzahl über:

$$CH_2 : CH_2 + H_2 = CH_3 \cdot CH_3.$$

Die Leichtigkeit, mit welcher die Aufnahme von Chlor und Brom unter Bildung von ölartigen Flüssigkeiten erfolgt, ist für alle ungesättigten Substanzen der aliphatischen Reihe, besonders aber für die Olefine, charakteristisch; so gibt Aethylen das Aethylenbromid:

$$CH_2 : CH_2 + Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2Br.$$

Von den Halogenwasserstoffen wird am leichtesten der JH aufgenommen, und es entstehen monojodirte Paraffine:

$$CH_2 : CH_2 + JH = CH_3 \cdot CH_2J.$$

Indem man in diesen Additionsproducten die Halogenatome durch complicirtere Atomgruppen, wie Hydroxyl OH, Carboxyl CO_2H, ersetzt, kann man, ausgehend von den Olefinen, leicht zahlreiche Synthesen ausführen.

Die reactionsfähigen Olefine unterscheiden sich somit in chemischer Beziehung sehr wesentlich von den durchaus indifferenten Paraffinen. Weniger beträchtlich und meistens nur bei genauer Messung klar hervortretend sind die physikalischen Unterschiede für die correspondirenden Glieder der beiden Reihen. Unter gewöhnlichen Bedingungen sind das Aethylen und die zunächst folgenden Homologen Gase; hieran schliessen sich Flüssigkeiten an und vom Octadecylen mit dem Schmelzp. + 18° aufwärts hat man feste Körper vor sich, deren Schmelzpunkt wie in anderen Reihen allmählich zunimmt. Je höher man in der Reihe aufsteigt, um so grösser erscheint die Uebereinstimmung in den Eigenschaften von Paraffinen und Olefinen, da das für parallele Kohlenwasserstoffe identisch anzunehmende Radical C_nH_{2n+1} immer grösser wird. So hat man beispielsweise für die Reihe mit 16 Kohlenstoffatomen unter Zuziehung auch eines Repräsentanten der dritten homologen Reihe (Acetylenreihe), des Hexadecylidens:

Formel	Schmelzpunkt	Spec. Gewicht eben geschmolzen	Siedepunkt unter 15 *mm*
Hexadecan $C_{16}H_{34}$	+ 18°	$D_{18} = 0{\cdot}7754$	157·5°
Hexadecylen $C_{16}H_{32}$	+ 4°	$D_4 = 0{\cdot}7915$	154—155°
Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$	+ 20°	$D_{20} = 0{\cdot}8039$	160°

Einzelne Glieder der Olefinreihe.

Aethylen (Elayl, ölbildendes Gas, Vinylwasserstoff), $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$. Entsteht bei der trockenen Destillation zahlreicher organischer Substanzen und ist deshalb auch mit 2—3 Procent im Leuchtgas enthalten; am leichtesten wird es durch Einwirkung von Schwefelsäure

auf Weingeist gewonnen und nach seinen Entdeckern auch als „Oel der holländischen Chemiker" bezeichnet.

Zur Darstellung bringt man in einen sehr geräumigen Kolben 1 Thl. Alkohol und 6 Thle Schwefelsäure, erhitzt auf ca. 170° und lässt eine Mischung von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln Schwefelsäure langsam nachfliessen. Das entweichende Gas wird durch Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen. — Aethylen entwickelt sich ferner, wenn man eine weingeistige Lösung von Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ mit Zink erwärmt.

Das Aethylen bildet ein farbloses, schwach riechendes Gas, welches sich unter 42·5 Atmosphären bei — 1° verflüssigt, unter 60 Atm. bei + 10°; die kritische Temperatur liegt bei 13°; unter gewöhnlichem Druck siedet es bei — 105° und wird mitunter wegen dieses tiefliegenden Siedepunktes zur Erzeugung tiefer Kältegrade benutzt. In siedendem Sauerstoff erstarrt, schmilzt es bei — 160°. Im Wasser lösen sich bei 0° nur 0·25 Volumprocente; in Alkohol 3·6° Volumprocente. Das Aethylen entzündet sich leicht und brennt mit leuchtender Flamme; mit dem dreifachen Volum Sauerstoff gemischt explodirt es heftig: $C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$. Mit dem doppelten Chlorvolum gibt es eine beim Anzünden oder im Sonnenlicht entflammende Mischung: $C_2H_4 + 2\,Cl_2 = (C_2) + 4\,ClH$. Chrommischung verbrennt zu Kohlensäure und Wasser, reine Chromsäure zu Aldehyd und Essigsäure. Erhitzt man mit Wasserstoff bis zur Rothglut, dann erhält man reichlich Aethan. Das Aethylen verbindet sich auch direct mit Chlor (zu Aethylenchlorid Siedep. 85°), Brom (zu Aethylenbromid Siedep. 131°), Jod, Chlorjod und NO_2, ferner mit BrH und JH. Mit gewöhnlicher Schwefelsäure bildet es beim anhaltenden Schütteln Aethylenschwefelsäure.

Propylen (Methyläthylen) $C_3H_6 = CH_3 \cdot CH : CH_2$. Beim Durchleiten von Amylalkohol durch eine rothglühende Glasröhre, ebenso aus Aethylen, Butylen und Amylen entsteht neben anderen Gasen Propylen, das sich leicht in Form des Propylenbromids $C_3H_6Br_2$ (Siedep. 143°) nachweisen lässt. In kleinen Mengen findet es sich hiernach auch im Leuchtgas. Zur Darstellung erhitzt man 8 Thle Isopropyljodid C_3H_7J mit einer Lösung von 5 Thln Kalihydrat in Alkohol, auf dem Wasserbade; oder man lässt eine Lösung von Allyljodid in Eisessig auf granulirtes Zink fliessen; man kann auch 250 *gr* Isopropylalkohol 24 Stunden mit 650 *g* geschmolzenem Chlorzink stehen lassen und hierauf erwärmen. Propylen lässt sich endlich durch Zufliessenlassen von Propylalkohol zu Phosphorsäureanhydrid darstellen.

Das Propylen ist noch bei — 40° gasförmig, wird jedoch durch Druck leichter als Kohlendioxyd condensirt. Wasser absorbirt $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ seines Volumens, Alkohol das 12 bis 13fache, krystallisirbare Essigsäure das fünffache. Es ist ebenso additionsfähig wie das Aethylen; mit Brom verbindet es sich zu Propylenbromid $CH_3CHBr \cdot CH_2Br$; mit Schwefelsäure zu Isopropylschwefelsäure $CH_3 \cdot CH(SO_4H) \cdot CH_3$ unter theilweiser Polymerisation; von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird es gelöst, indem sich Isopropyljodid $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$ bildet.

Mit dem Propylen isomer ist das Trimethylen $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, welches durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ dargestellt wird; es nimmt Brom nur schwierig auf, indem sich Trimethylenbromid zurückbildet; mit Jodwasserstoff entsteht Normalpropyljodid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$.

Butylen C_4H_8. Es existiren drei verschieden constituirte Formen.

1. Normalbutylen (Aethyläthylen), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, durch Erwärmen von Normalbutyljodid mit alkoholischem Kali; aus Butylamin und salpetriger Säure; aus Bromäthylen und Zinkäthyl: $2\,CHBr : CH_2 + (C_2H_5)_2\,Zn = 2\,C_2H_5 \cdot CH : CH_2 + ZnBr_2$. Es bildet eine bei — 5° siedende Flüssigkeit, die sich mit Jodwasserstoff zu secundärem Butyljodid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$ vereinigt.

2. Pseudobutylen (symm. Dimethyläthylen), $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, entsteht aus secundärem Butyljodid durch HJ-abspaltung vermittelst alkoholischen Kalis; neben Isobutylen durch moleculare Umlagerung, wenn man Isobutylalkohol langsam zu stark erhitztem Chlorzink fliessen lässt, und ebenso aus Normalbutylalkohol neben Normalbutylen. Eigenthümlich ist die Bildung dieses β-Butylens beim Erhitzen von Methyljodid und Allyljodid mit Natrium, wobei eigentlich Normal- oder α-Butylen entstehen müsste: $CH_2 : CH \cdot CH_2J + CH_3J + 2Na = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,NaJ$. Hiervon bildet sich nur wenig; durch Umlagerung auch etwas Iso- oder γ-Butylen, während die Hauptmenge des entweichenden Gases aus Pseudobutylen besteht. Zur Darstellung des Pseudobutylens lässt man Isobutylalkohol langsam auf erhitztes Chlorzink tropfen und entzieht dem entweichenden Gasgemisch das Isobutylen durch Schwefelsäure, welche mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist; das unabsorbirte Gas lässt man zu Brom treten, rectificirt das β-Butylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ und zerlegt es durch Natrium. Pseudobutylen siedet bei + 1° unter 740 *mm* und erstarrt in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure im Vacuum. Beiläufig bemerkt sei noch, dass die neueren Ansichten über Stereoisomerie (vgl. bei Fumar- und Maleinsäure) auch zwei stereoisomere Pseudobutylene möglich erscheinen lassen.

3. Isobutylen (unsymm. Dimethyläthylen), $(CH_3)_2C : CH_2$ wird sowohl aus Isobutyljodid, als auch aus tertiärem Butyljodid mit alkoholischem Kali erhalten; aus Isobutylalkohol und Chlorzink neben Pseudobutylen (s. o.). Zur Darstellung erwärmt man 5 Thle. Isobutylalkohol mit 5 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser; das zu starke Schäumen lässt sich durch Sandzusatz vermeiden. Auch die Zersetzung des Isobutyljodids ist für die Darstellung verwerthbar, indem man 2 Thle. desselben zu einem Gemenge von 2 Thln. KHO und 3 Thln. Weingeist unter Erwärmen zufliessen lässt.

Das Isobutylen ist ein leicht condensirbares Gas, welches bei — 6° siedet, sich mit HJ zu tertiärem Butyljodid, und mit HCl zu tertiärem Butylchlorid vereinigt. Von Schwefelsäure mit $^1/_3$ Wasser wird es absorbirt; destillirt man die mit Wasser verdünnte Lösung, so erhält man Trimethylcarbinol. Schwefelsäure mit nur $^1/_6$ Wasser wirkt polymerisirend zu Diisobutylen, C_8H_{16}, Sdp. ca. 102·5° und Triisobutylen, $C_{12}H_{24}$, Sdp. ca. 180°.

Amylene C_5H_{10}. Fünf isomere Formen von verschiedener „Constitution“ sind möglich und auch dargestellt worden. Die Reactionen verlaufen hier indessen eben so wenig normal im Sinne der Structurlehre, wie bei Gewinnung der Butylene; Umlagerungen, deren Erklärung mit Hilfe der üblichen Structurlehre gewisse Schwierigkeiten bietet, bilden vielmehr auch hier die Regel. So erhält man z. B. aus gewöhnlichem Isoamyljodid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ und alkoholischem Kali neben dem normal entstehenden Isopropyläthylen $(CH_3)_2\,CH \cdot CH : CH_2$ auch noch γ-Amylen $(CH_3)(C_2H_5)\,C : CH_2$ u. s. f.

Bei der Anlagerung von HJ wird bei den Amylenen, wie bei den höheren Olefinen überhaupt, das Jod an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom gebunden; behandelt man jetzt mit alkoholischem Kali, so tritt das Jod mit Wasserstoff aus, welcher nun wiederum von dem benachbarten möglichst wasserstoffarmen Kohlenstoffatom herrührt; dergestalt lassen sich die Amylene leicht in isomere Formen überführen. Aus α-Isoamylen z. B. erhält man so das β-Isoamylen:

$$(CH_3)_2\,CH \cdot CH : CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH \cdot CHJ \cdot CH_3;$$
$$(CH_3)_2CH \cdot CHJ \cdot CH_3 + KOH = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_3 + KJ + H_2O.$$

1. Normalpropyläthylen oder α-Amylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Entsteht u. a. aus normalem Amylchlorid mit Kaliumacetat und Eisessig bei 200°, neben Amylacetat. Siedep. 39—40°. Unlöslich in Schwefelsäure mit $^1/_2$ Wasser; vereinigt sich mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$.

2. Symmetrisches Methyläthyläthylen, β-Amylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, aus dem vorgenannten Jodid und alkoholischem Kali. Siedep. 36° bei 741 *mm*.

3. Unsymmetrisches Methyläthyläthylen, γ-Amylen, $(CH_3)(C_2H_5)C : CH_2$, aus dem Jodid des activen Amylalkohols; wie α-Amylen ist es auch im Rohamylen enthalten; ferner durch Umlagerung aus Isoamyljodid neben Isopropyläthylen (s. o.). Siedep. 31—32°. Verbindet sich leicht mit HJ, Schwefelsäure und $^1/_2$ Wasser u. s. f.

4. Isopropyläthylen oder α-Isoamylen, $(CH_3)_2 CH \cdot CH : CH_2$. Zur Darstellung wird das aus Isoamyljodid und alkoholischem Kali entstehende Gasgemenge mit Schwefelsäure und $^1/_2$ Wasser geschüttelt, wobei sich α-Isoamylen nicht löst. Siedep. 21·3°. Unterhalb 0° verbindet es sich auch nicht mit HJ oder HBr.

5. Trimethyläthylen oder β-Isoamylen $(CH_3)_2 : C : CH \cdot CH_3$, Sdp. 37°, Hauptbestandtheil des Fuselölamylens, durch Destillation von Fuselöl mit $1^1/_2$ Thln. Chlorzink nach eintägigem Stehenlassen.

Das Rohamylen wird zur Isolirung des Trimethyläthylens und zur Beseitigung von α-Amylen und Pentan unter guter Kühlung mit 1 Schwefelsäure und $^1/_2$ Wasser geschüttelt, die saure Lösung getrennt, mit Wasser verdünnt und abdestillirt. In der Vorlage erhält man reines Trimethyläthylen und tertiären Amylalkohol, welch' letzterer bei der Wasserentziehung gleichfalls den Kohlenwasserstoff liefert. Bei dieser Behandlung geht das im rohen Amylen enthaltene γ-Amylen, durch die Schwefelsäureverbindung hindurch, vollständig in Trimethyläthylen über. Letzteres wird zur Darstellung des tertiären Amylalkohols (sog. Amylenhydrats) benutzt.

Unter dem Einfluss von verdünnter Schwefelsäure „polymerisirt" sich wie Isobutylen auch das Amylen zu Diamylen, $C_{10}H_{20}$, Sdp. 153—156°, und Triamylen $C_{15}H_{30}$, Sdp. 245—248°.

Hexylen (Caproylen), C_6H_{12}. Von den theoretisch denkbaren Isomeriecn sind eine Anzahl bereits dargestellt worden. S. d. Tab.

Heptylen (Oenanthylen), C_7H_{14}. Ist gleichfalls in mehreren Modificationen bekannt.

Octylen (Caprylen), C_8H_{16}. Ausser dem normalen (Sdp. 123°) ist namentlich leicht das Diisobutylen, $(CH_3)_2 : C : CH \cdot C(CH_3)_3$, Sdp. 102·5°, zugänglich; es bildet sich aus Isobutylen oder Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure bei 100° im Einschmelzrohr.

Decylen, $C_{10}H_{20}$. Das normale (Siedep. 172°) ist, wie es scheint, zugleich mit anderen Homologen aus den Zersetzungsproducten von überhitztem Paraffin erhalten worden: isomer damit ist das Diamylen. Siedep. 156°, aus Fuselöl und Phosphorpentoxyd.

Die höhermolecularen normalen Olefine mit 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen wurden durch Destillation der leicht zerfallenden Palmitinsäureester der entsprechenden Alkohole dargestellt. (S. d. Tab.)

In ähnlicher Weise entstehen durch Destillation des chinesischen Wachses das Ceroten, $C_{27}H_{54}$, Schmp. 57—58°, und das Melen, $C_{30}H_{60}$, Schmp. 62°, durch Destillation des im Bienenwachs enthaltenen Palmitinsäuremyricylesters; vom Melen lösen sich in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur ca. 0.1% auf.

Acetylene C_nH_{2n-2}.

Die Glieder dieser Kohlenwasserstoffreihe unterscheiden sich von den Olefinen wieder durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen und somit von den Paraffinen um vier Wasserstoffatome. In physikalischer Hinsicht ist indessen der Gesammtcharakter der homologen Reihe im wesentlichen der gleiche, wie derjenige der Olefine und Paraffine,

indem man zunächst Gase, dann vom Crotonylen C_4H_6, Siedep. 18°, aufwärts Flüssigkeiten und vom Tetradecylacetylen $C_{16}H_{30}$, Schmp. 15°, weiter hinauf bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper vor sich hat. Fasst man die chemische Seite ins Auge, so stehen die Acetylene als ungesättigte Verbindungen den Olefinen näher als den Paraffinen, indem sie sich wie die Olefine leicht mit Wasserstoff, Halogenen und Halogenwasserstoffen verbinden; zunächst erhält man hierbei stets Olefine oder Substitutionsproducte derselben, und erst bei fortgesetzter Anlagerung der genannten Elemente bilden sich Paraffine oder deren Derivate, z. B.:

$$\underset{\text{Acetylen}}{CH : CH} + H_2 = \underset{\text{Aethylen}}{CH_2 : CH_2}; \quad CH_2 : CH_2 + H_2 = \underset{\text{Aethan}}{CH_3 \cdot CH_3}.$$

$$CH : CH + HBr = \underset{\text{Vinylbromid}}{CH_2 : CHBr}; \quad CH_2 : CHBr + HBr = \underset{\text{Aethylidenbromid}}{CH_3 \cdot CHBr_2}.$$

Die Glieder der Acetylenreihe können indessen wie die Aethylenhomologen, nicht nur fremde Elemente mit Leichtigkeit aufnehmen, sondern sie vermögen auch mehrere ihrer Molecüle durch innige Bindung zu neuen, gesättigteren und sehr beständigen Atomcomplexen zu vereinigen: sie polymerisiren sich unter geeigneten Bedingungen. Derart geht Acetylen bei hohen Temperaturen unter Zusammentritt von 3 C_2H_2 in Benzol C_6H_6 über, Allylen C_3H_4 liefert beim Destilliren seiner Lösung in conc. Schwefelsäure mit Wasser Mesitylen C_9H_{12}, während Crotonylen C_4H_6 schon beim Schütteln mit Schwefelsäure Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$ gibt.

Für die wichtigeren Glieder der Reihe pflegt man unter Berücksichtigung ihres Gesammtverhaltens eine dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome anzunehmen; so formulirt man stets das Acetylen: CH : CH, das Allylen: $CH_3 \cdot C : CH$. Indessen ist schon im zweiten Falle eine Isomerie in der Weise denkbar und nach den vorliegenden Angaben vorhanden, dass es noch einen Kohlenwasserstoff mit zwei Doppelbindungen gibt, nämlich das symmetrische Allen, $CH_2 : C : CH_2$.

Charakteristisch für die Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung zweier endständiger Kohlenstoffatome ist deren Fähigkeit, mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen von Silbernitrat explosive Niederschläge von weisser Farbe zu geben, welche die Zusammensetzung $C_n H_{2n-3} Ag \cdot AgNO_3$ haben und aus denen mit verdünnter Salzsäure wieder Kohlenwasserstoff zurückentsteht:

$$C_n H_{2n-3} Ag \cdot AgNO_3 + 2HCl = C_n H_{2n-2} + 2AgCl + NO_3H.$$

Acetylene, welche die dreifache Bindung inmitten der Kohlenstoffkette haben, reagiren dagegen nicht mit Silberlösung. — Von anderer Zusammensetzung sind derartige Niederschläge mit ammoniakalischer Silberlösung. Auch mit einer ammoniakalischen Kupferlösung gelangt man zu braun bis gelb gefärbten unlöslichen Verbindungen. Ebenso können Natrium oder Kalium in Acetylenen mit dreifacher Bindung an die Stelle von Wasserstoff treten; beim Erhitzen der Metalle in Acetylen bilden sich C_2HNa und C_2HK, welche durch Wasser sehr energisch zerlegt werden.

Das Acetylen und seine Homologen entstehen neben vielen anderen Producten bei der Zerlegung organischer Verbindungen durch die Hitze.

Die allgemeine Darstellungsmethode beruht auf der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Halogenadditionsproducte der Olefine; der Process verläuft in zwei Phasen, z. B.:

$$C_2H_4Br_2 + KOH = C_2H_3Br + KBr + HOH;$$
$$C_2H_3Br + KOH = C_2H_2 + KBr + HOH.$$

Aus Ketonen und Aldehyden können Acetylene erhalten werden, indem man diese Ausgangsmaterialien zunächst mit PCl_5 behandelt und die entstandenen Dichloride, wie z. B. $C_7H_{14}Cl_2$ aus Oenanthol $C_7H_{14}O$, mit alkoholischem oder trockenem Kalihydrat erhitzt. Einzelnen Ketonen kann man die Elemente des Wassers auch direct mit Hilfe von Phosphorpentoxyd entziehen.

Erwähnenswerth ist ferner die Bildung der Acetylene bei der Elektrolyse von Fumar- oder Maleinsäure und Homologen.

Das Chlorid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ (aus Methyläthylketon) gibt mit alkoholischem Kali bei 170° Crotonylen (Dimethylacetylen), $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$. Im genannten Falle hätte auch Aethylacetylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$, entstehen können; dieses geht aber, wenn man es mit alkoholischem Kali anhaltend auf 170° erhitzt, durch Umlagerung in Dimethylacetylen über. Ebenso liefert Propylacetylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$, das Methyläthylacetylen (Valerylen), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$. Isopropylacetylen gibt mit alkoholischem Kali bei 150° Dimethylallen $(CH_3)_2 : C : C : CH_2$. — Umgekehrt geht Methyläthylacetylen, wenn man es mit 1 Atom Natrium auf 100° erhitzt und die mit Aether gewaschene Natriumverbindung durch Wasser zersetzt, in Propylacetylen über, das Metallniederschläge bildet; Dimethylallen gibt mit Na Isopropylacetylen etc. — Hieraus ist ersichtlich, dass sich bei Einwirkung von metallischem Natrium die homologen disubstituirten Acetylene zu monosubstituirten Isomeren umlagern, während bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf die letzteren die disubstituirten Acetylene entstehen (**B. 20. R**, 781). Näheres über diese Umlagerungen bei den höheren Homologen s. **B. 25**, 2243; **29**, 2236.

Einzelne Glieder der Acetylenreihe.

Acetylen, $C_2H_2 = CH \vdots CH$. Das Acetylen (Davy) bildet sich direct aus den Elementen, wenn man Kohleelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre durch den galvanischen Strom zum Glühen bringt (Berthelot). Zuerst wurde dieser Kohlenwasserstoff bei der Einwirkung von Wasser auf das sog. Kohlenoxydkalium beobachtet. In völlig reinem Zustande isolirte man ihn später (1859) dadurch, dass aus den Zersetzungsgasen beim Durchleiten von Aethylen (Aether, Aethyl- oder Methylalkohol) durch glühende Röhren, die Kupferverbindung gewonnen und hernach durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wurde. Bis vor kurzem stellte man Acetylen dar, indem man Aethylenbromid langsam zu kochendem alkoholischem Kali zufliessen und das entweichende Gas zur völligen Entfernung von Monobromäthylen nochmals eine solche Lösung durchstreichen liess, s. die Gleichungen oben. Seitdem man Calciumcarbid C_2Ca (S. Anorg. Ch. 2. Aufl., S. 462) durch Zusammenschmelzen von Kalk mit Kohle ($CaO + 3\,C = C_2Ca + CO$ im elektrischen Ofen leicht darstellen kann (Wilson), dient die Zersetzung dieses Carbids durch Wasser (Wöhler 1862) zur technischen Gewinnung von Acetylen zu Beleuchtungszwecken: $C_2Ca + 2H_2O = C_2H_2 + CaO_2H_2$.

Uebersicht über einige Acetylene C_nH_{2n-2}.

	Bezeichnung und Formel	Siedepunkt	Darstellungsmaterial
C_2H_2	Acetylen, $CH \vdots CH$ Smp. — 81°	— 85°	Calciumcarbid
C_3H_4	Allylen, $CH_3 \cdot C \vdots CH$	Gas	Propylenbromid
	Allen, $CH_2 : C : CH_2$	Gas	Kaliumitaconat (Elektrolyse)
C_4H_6	Aethylacetylen, $CH_3 \quad CH_2 \cdot C \vdots CH$	+ 18°	Methyläthylketon
	Crotonylen, $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$	+ 28°	Pseudobutylenbromid
	Erythren, $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$	Gas	Erythrit, Pyrrolidin
C_5H_8	Propylacetylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$	48—49°	Methylpropylketon
	Valerylen, $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_3$	56°	Umlagerung des vorigen
	Piperylen, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	42°	Aus Trimethylpiperidin
	Isopropylacetylen, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C \vdots CH$	28°	Isovaleraldehyd
	Dimethylallen, $(CH_3)_2 \cdot C : C : CH_2$	39—40°	Trimethyläthylen
	Isopren, C_5H_8	34—35°	Destillation von Kautschuk
C_6H_{10}	Butylacetylen, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot C \vdots CH$	70°	Methylpropylacetylen u. Na
	Methylpropylacetylen, $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$	84°	Hexylenbromid u. alk. KOH
	Diallyl, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	59·5°	Allyljodid und Natrium
C_7H_{12}	Oenanthyliden, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \vdots CH$	102°	Oenanthol
	Methylbutylacetylen, $C_4H_9 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$	112°	Umlagerung des vorigen
C_8H_{14}	Capryliden, $C_6H_{13} \cdot C \vdots CH$	133—134°	Aus Caprylenbromid
	Conylen, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	126°	Azoconhydrin $C_8H_{16}N_2O$
$C_{12}H_{22}$	Decylacetylen, $C_{10}H_{21} \cdot C \vdots CH$, flüssig	(15 *mm*) 97°	Dodecylenbromid und KOH
	Methylnonylacetylen, $C_9H_{19} \cdot C \vdots C \cdot CH_3$, Smp. — 9°	105°	„ mit alkohol. KOH
$C_{14}H_{26}$	Dodecylacetylen, $C_{12}H_{25} \cdot C \vdots CH$, flüssig	128°	Tetradecylenbromid und KOH
	Methylundecylacetylen, $C_{11}H_{23} \cdot C \vdots C \cdot CH_3$, Smp. 6·5°	134°	„ mit alkohol. KOH
$C_{16}H_{30}$	Tetradecylacetylen, $C_{14}H_{29} \cdot C \vdots CH$, Smp. 15°	155°	Hexadecylenbromid und KOH
	Methyltridecylacetylen, $C_{13}H_{27} \cdot C \vdots C \cdot CH_3$, Smp. 20°	160°	„ mit alkohol. KOH
$C_{18}H_{34}$	Hexadecylacetylen, $C_{16}H_{33} \cdot C \vdots CH$, Smp. 26°	180°	Octadecylenbromid und KOH
	Methylpentadecylacetylen, $C_{15}H_{31} \cdot C \vdots C \cdot CH_3$, Smp. 30°	184°	„ mit alkohol. KOH

Das Acetylen ist ein farbloses Gas von wenig angenehmem Geruch. Bei 20° wird es durch 42.8 Atm. condensirt. Flüssiges Acetylen hinterlässt beim raschen Verdunsten, ganz wie CO_2, festes Acetylen; sein Smp. liegt bei — 81°. Der Druck des Acetylens ist bei — 85° (Sublimationspunkt) 1 Atmosphäre; bei — 40° 7.7 Atm. bei 0° 26 Atm. Unter gewissen Umständen (Einführen eines glühenden Drahts etc.) explodirt das verflüssigte Acetylen sehr heftig; über die wahrscheinliche Ursache hiervon vgl. S. 61. Bei 18° löst Wasser ein gleiches, Alkohol und Eisessig das 6fache Volum Acetylen. Es brennt mit stark leuchtender, russender Flamme und verpufft mit Luft oder Sauerstoff

(Metallcylinder!) äusserst energisch. Mit Chlor verpufft es schon im diffusen Lichte unter Kohleabscheidung. Mit Brom entstehen successive zwei Bromide, $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$. Mit wässrigem Silbernitrat bildet es einen weissen, trocken sehr explosiven Niederschlag von Acetylensilbernitrat $C_2HAg \cdot AgNO_3$, durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung entsteht eine rothbraune, in Wasser unlösliche, trocken gleichfalls explosive Verbindung C_2HCu_2OH; übergiesst man diese Substanzen noch feucht mit Salzsäure, so wird Acetylen wieder in Freiheit gesetzt. Mit metallischem Natrium entstehen C_2HNa und C_2Na_2. Acetylen polymerisirt sich bei Rothglut zu Benzol („Triacetylen") C_6H_6.

Allylen (Methylacetylen), $C_3H_4 = CH_3 \cdot C \vdots CH$. Dieses Gas wird aus Propylenbromid und alkoholischem Kali wie sein niederes Homologon dargestellt; man reinigt es durch Einleiten in ammoniakalische Silber- oder Kupferlösung und zerlegt die gebildeten Niederschläge durch Salzsäure. Man erhält Allylen auch bei der Elektrolyse von citrakon- oder mesaconsaurem Kalium. Es bildet ein farbloses, unangenehm riechendes, in Wasser nur mässig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Gas. Wie das Acetylen brennt es mit leuchtender, russender Flamme und verbindet sich als ungesättigter Kohlenwasserstoff direct mit den Halogenen. Polymerisirt sich zu Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$.

Isomer mit dem unsymmetrischen Allylen ist das gleichfalls gasförmige symmetrische Allylen oder Allen, $CH_2 : C : CH_2$, welches sich von dem vorigen Gase dadurch unterscheidet, dass es in Silber- und Kupferlösungen keinen Niederschlag erzeugt, wohl aber ist dieses der Fall mit Sublimat- oder Quecksilbersulfatlösung. Zu seiner Darstellung lässt man Bibrompropylen, $CH_2Br \cdot CBr : CH_2$ (Siedep. 141°), in einen Kolben zu Zinkstaub und 80procentigem Alkohol tropfen. Es entsteht auch bei der Elektrolyse von itaconsaurem Kali. In ätherischer Lösung mit Natrium auf 100° erhitzt, wird das Allen in das isomere Allylen verwandelt.

Crotonylene oder Butine, C_4H_6. Die theoretisch möglichen Formen sind noch nicht alle mit Sicherheit bekannt.

Aethylacetylen, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$. Zur Gewinnung wird Methyläthylketon mit PCl_5 in das bei 95—96° siedende Dichlorid $C_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ verwandelt und dieses durch alkoholisches Kali zersetzt. Die bei 18° siedende, stark riechende Flüssigkeit gibt Niederschläge mit ammoniakalischer Silberlösung (weiss) und Kupferlösung (gelb).

Crotonylen (Dimethylacetylen), $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$. Das Bromid des Pseudobutylens, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, wird mit alkoholischem Kali behandelt. Eigenthümlich riechende, bei 28° siedende Flüssigkeit. Polymerisirt sich, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure (durch $^1/_3$ Wasser verdünnt) schüttelt, zu Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ (Smp. 164°).

Erythren, Pyrrolylen, $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$. Durch Destillation von Erythrit mit 2,5 Th. Ameisensäure, oder Ammoniakabspaltung aus Pyrrolidin. Im comprimirten Leuchtgas. Zur Synthese des Erythrits benutztes Gas.

Valerylene oder Pentine, C_5H_8. Die heutigen Anschauungen setzen 8 Isomere verschiedener Constitution voraus, 3 mit dreifacher und 5 mit zweimaliger Doppelbindung.

Propylacetylen. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$ (aus Methylpropylketon), Siedep. 48—49°, und Isopropylacetylen, $(CH_3)_2 CH \cdot C \vdots CH$ (aus Isovaleraldehyd), Siedep. 28°, fällen Silber- und Kupferlösung. Dieses ist nicht der Fall beim Dimethylallen

$(CH_3)_2 \cdot C : C : CH_2$ (aus Trimethyläthylen) Siedep. 40°, Valerylen, $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (aus Amylbromid), Siedep. 56°, Piperylen, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (durch Destillation von Trimethylpiperidin), Siedep. 42°, und Isopren, C_5H_8 (durch Destillation von Kautschuk), Siedep. 34—35°.

Hexoylene oder Hexine, C_6H_{10}. Von den Isomeren hat namentlich Interesse das Diallyl, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Es bildet sich aus Allyljodid $C_3H_5 \cdot J$ und Natrium, sowie bei der Destillation des Quecksilberallyljodids $C_3H_5—Hg—J$ für sich, oder auch mit einer Lösung von Cyankalium (Darstellung):

$$2(C_3H_5)\,HgJ + 2KCN = C_6H_{10} + Hg(CN)_2 + 2KJ + Hg.$$

Das Diallyl ist eine Flüssigkeit von rettigähnlichem Geruch, bei 12° spec. Gew. = 0·6982, siedet bei 59·5° und liefert ein gut krystallisirendes Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$.

Oenanthyliden, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \vdots CH$. Entsteht aus Oenanthylidenchlorid $C_6H_{13} \cdot CCl_2H$ und alkoholischem Kali. Siedepunkt 102°. Gibt Silber- und Kupferniederschläge. Lagert sich durch anhaltendes Erhitzen mit alk. Kali auf 150° um in das Metallsalze nicht mehr fällende Methylbutylacetylen, $C_4H_9 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$, Sdp. 112°.

Conylen, C_8H_{14}, bei Einwirkung P_2O_5 auf Azoconhydrin $C_8H_{15}N_2O$.

Höhere Homologe des Acetylens mit 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen entstehen leicht, wenn man die Bromadditionsproducte der höheren Olefine, $C_nH_{2n}Br_2$, über trockenem Kalihydrat destillirt. Isomere derselben entstehen durch Umlagerung, wenn man mit alkoholischem Kali während vier bis fünf Stunden im Einschmelzrohr oder im Autoclav auf 140—150° erhitzt; dieselben bilden grosskrystallinische Massen oder glasglänzende, harte Krystalltafeln. (S. d. Tab. S. 85, sowie **B. 25**, 2243.)

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6}.

Noch weniger Wasserstoff als die Acetylene, und demgemäss nach den heutigen Ansichten auch verschiedene mehrfache Bindungen enthalten einige Kohlenwasserstoffe der vorstehenden Formeln.

Während man naturgemäss eine Zeitlang das Hauptgewicht auf die Unterschiede der einzelnen Gruppen zu legen pflegte, fördern die neuesten Untersuchungen nicht bloss fortwährend neue Uebergänge zwischen den verschiedenen Gebieten zu Tage, sondern bahnen auch geradezu eine vollständige Vereinheitlichung der Kohlenstoffchemie — wie sie schon in der I. Aufl. dieses Buchs als eine der nothwendigsten Aufgaben dargestellt wurde — dadurch an, dass sie zeigen, wie einzelne Körper gewissermaassen mehreren Gruppen gleichzeitig angehören. In diese Categorie sind die sog. olefinischen („offene Ketten" oder „Ringe" mit Aethylenbindungen besitzenden) Terpene (Semmler, u. A.) zu rechnen. Hier seien in diesem Sinne nur kurz hervorgehoben das olefinische oder aliphatische Terpen des Bayöls, das Myrcen, $C_{10}H_{16}$, Sdp. 67° unter 20 *mm*; Anhydrogeraniol, $C_{10}H_{16}$, das zuerst bekannt gewordene derartige Beispiel, Sdp. 172°; Linaloolen, $C_{10}H_{18}$, Sdp. 168°; u. s. f. (**B. 24**, 682; **27**, 2520.)

Diacetylen, C_4H_2, aus Diacetylendicarbonsäure durch CO_2-Austritt, indem man die Kupferverbindung derselben mit Cyankaliumlösung erwärmt, als eigenthümlich riechendes Gas, dessen Silberverbindung schon im feuchten Zustande explodirt. Mit Jod gibt die letztere Dijoddiacetylen, C_4J_2, eine farblose schön krystallisirende Substanz., Smp. 101°, jodoformähnlich riechend; explodirt beim Erhitzen unter Verbreitung eines rothen blitzartigen Lichts; geht am Lichte in eine braune unlösliche Masse über, die beim Erhitzen gleichfalls mit heftigem Knall unter Entwickelung von Joddämpfen und Hinterlassung von voluminöser Kohle explodirt (v. Baeyer, B. 18, 2272).

Dimethyldiacetylen, $C_6H_6 = CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CH_3$. Oxydirt man Allylenkupfer mit alkalischer Ferricyankaliumlösung, dann erhält man die bei 64° schmelzende und bei 130° siedende Verbindung C_6H_6. Ihr Tetrabromid $C_6H_6Br_4$ schmilzt bei 44°.

Dipropargyl, $C_6H_6 = CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$, ist, wie schon der vorgenannte Kohlenwasserstoff, isomer mit dem Benzol C_6H_6, jedoch im Gegensatz zu dieser höchst beständigen Substanz explodirbar und somit wesentlich durch einen ungleich grösseren Energieinhalt vom Benzol unterschieden. Aus krystallinischem Diallyltetrabromid mit Kalihydrat entsteht bei der Destillation Dibromdiallyl, $C_6H_8Br_2$, eine bei 205—210° siedende Flüssigkeit; beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert dieses letztere das Dipropargyl, als leicht bewegliche, stark riechende Flüssigkeit, Siedep. 85°. Spec. Gew. = 0·81 bei 18°. In Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich. Als ein wahres Acetylen gibt Dipropargyl mit ammoniakalischem Kupferchlorür eine gelbe, mit Silberlösung eine weisse Metallverbindung, aus welchen sehr explosiven Substanzen Säuren den Kohlenwasserstoff zurückbilden. Der letztere polymerisirt sich, besonders leicht beim Erwärmen. Mit $2Br_2$ entsteht ein zähflüssiges Tetrabromid, mit $4Br_2$ das trikline Tafeln bildende Octobromid, $C_6H_6Br_8$, Smp. 141°.

Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

Die Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe, in der Natur nicht auftretend und daher nur auf künstlichem Wege erhältlich, nehmen für präparative Zwecke der verschiedensten Richtungen eine wichtige Mittelstellung zwischen letzteren und ihren sauerstoffhaltigen Derivaten ein. Sie lassen sich aus beiden Körperclassen gewinnen und auch in beide wieder überführen, vermitteln somit den Uebergang zwischen beiden. Einige, wie Methylchlorid, sind bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck gasförmig, die meisten flüssig; fest sind die an Halogen besonders reichen sowie diejenigen mit hohem Moleculargewicht. In analog zusammengesetzten Gruppen haben die Jodide den höchsten Siedepunkt, die Chloride den niedrigsten; in der Mitte stehen die Bromide. In gleicher Weise besitzen die Jodide das höchste, die Chloride das niedrigste specifische Gewicht; das letztere sinkt mit wachsendem Paraffinradical schliesslich unter dasjenige des Wassers. In Wasser sind alle diese Substanzen kaum oder nicht löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Besonders die flüchtigeren unter ihnen besitzen angenehmen ätherischen Geruch. Die Halogenatome sind in solchen Körpern weit fester gebunden, wie in Salzen (Chloriden etc.) und daher meist nicht ohne weiteres durch Silbernitrat nachweisbar (S. 17). Mit Hülfe passender Agentien lässt sich das Halogen jedoch leicht eliminiren und durch andere Atome oder Atomgruppen (Radicale) ersetzen, so dass die Halogenverbindungen zu den werthvollsten Ausgangsmaterialien für die Synthese von Kohlenstoffverbindungen gehören. Es gilt dieses übrigens auch von denjenigen Substanzen, welche ausser C, H und Halogenen noch Sauerstoff oder Stickstoff enthalten.

Die wichtigsten und einfachsten Bildungsweisen der halogensubstituirten Paraffine sind die folgenden:

1. Man erhält sie aus den Kohlenwasserstoffen direct durch Substitution des Wasserstoffs beim Einleiten von Chlor. Die Einwirkung des Chlors verläuft besonders energisch im Sonnenlichte sowie

bei Gegenwart von J oder $SbCl_3$, welche vorübergehend unter Bildung von JCl_3 oder $SbCl_5$ Chlor aufnehmen, um dasselbe wieder an die zu chlorirende Substanz abzugeben. Der Ersatz von Wasserstoff durch Brom, das man in abgewogenen Mengen zufliessen lässt, findet besonders in der Wärme leicht statt. Jod wirkt für sich allein nicht substituirend, wohl aber bei Anwesenheit von Agentien wie HgO und JO_3H, welche den gebildeten HJ zerstören oder beseitigen. Dieses Verfahren ist jedoch minder vortheilhaft, als die nachfolgenden, da es namentlich bei den höheren Homologen zu schwer trennbaren Gemischen von verschieden weit substituirten Producten oder von Isomeren führt.

$$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl \text{ (Monochloräthan, Aethylchlorid)} + HCl.$$
$$C_2H_6 + Br_2 = C_2H_5Br \text{ (Monobromäthan, Aethylbromid)} + HBr.$$

Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt, so tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenirten benachbart ist. Auch bei weitergehender Substitution gilt für Brom dasselbe, während das dritte Chloratom häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom tritt.

2. Addition von Halogenwasserstoffen (wobei das Halogen durchweg an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom gebunden wird) oder von Chlor und Brom an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Halogene werden bei gewöhnlicher Temperatur und zweckmässig unter Kühlung und Lichtabschluss zugefügt, das Jod in alkoholischer Lösung.

$$CH_3 \cdot CH : CH_2 + HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3 \text{ (Isopropyljodid).}$$
$$CH_2 : CH_2 + Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2Br \text{ (Aethylenbromid).}$$
$$C_{14}H_{29} \cdot CH : CH_2 + Br_2 = C_{14}H_{29} \cdot CHBr \cdot CH_2Br \text{ (Hexadecylenbromid).}$$

Weniger leicht als Chlor oder Brom addirt sich das Jod, der Jodwasserstoff dagegen leichter als Brom- und Chlorwasserstoff.

3. Ersetzung des Hydroxyls in Alkoholen (beim Erwärmen mit HCl, HBr, HJ oder vermittelst PCl_5, PBr_5, PJ_3) oder des Sauerstoffs in Aldehyden, Ketonen u. s. w. (mit PCl_5 etc.) durch Halogene:

$$C_2H_5 \cdot OH \text{ (Aethylalkohol)} + HJ = C_2H_5J \text{ (Aethyljodid)} + HOH.$$
$$CH_3 \cdot COH \text{ (Aethylaldehyd)} + PCl_5 = CH_3 \cdot CHCl_2 \text{ (Aethylidenchlorid)} + POCl_3.$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \text{ (Dimethylketon)} + PCl_5 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 \text{ (Chloracetol)} + POCl_3.$$

Die Rückverwandlung (Resubstitution) aller Haloidderivate in Kohlenwasserstoffe erfolgt durch Reductionsmittel; der Ersatz des Halogens durch Hydroxyle oder Sauerstoff mit Wasser, feuchtem Silberoxyd etc.

$$C_2H_5J + H_2 = C_2H_6 + HJ.$$
$$CH_3 \cdot CHBr_2 + H_2O + PbO = CH_3 \cdot CHO + PbBr_2 + H_2O.$$

Erwärmen mit alkoholischem Kali hat die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den gesättigten Substitutionsproducten, unter Bildung von ungesättigten, zur Folge:

$$CH_2Br \cdot CH_2Br + KOH = CH_2 : CHBr \text{ (Monobromäthylen)} + KBr + H_2O.$$

I. Monohalogensubstitutionsproducte der Paraffine.

CH_3Fl Methylfluorid Gas	CH_3Cl Methylchlorid Sdp. — 23	CH_3Br Methylbromid Sdp. + 4·5°	CH_3J Methyljodid Sdp. + 44°
$CH_3 \cdot CH_2Fl$ Aethylfluorid Gas	$CH_3 \cdot CH_2Cl$ Aethylchlorid Sdp. + 12·5°	$CH_3 \cdot CH_2Br$ Aethylbromid Sdp. 38·5°	$CH_3 \cdot CH_2J$ Aethyljodid Sdp. 72·5°
1. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Fl$ Normal-Propylfluorid bei + 2° flüssig	1. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ n — Propylchlorid Sdp. 46·5°	1. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ n — Propylbromid Sdp. 71°	1. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ n — Propyljodid Sdp. 102°
2. $CH_3 \cdot CHFl \cdot CH_3$ Isopropylfluorid bei — 5° flüssig	2. $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$ i — Propylchlorid Sdp. 37°	2. $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$ i — Propylbromid Sdp. 60°	2. $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$ i — Propyljodid Sdp. 89·5°

Methylfluorid, CH_3Fl. Aus Fluorkalium und methylschwefelsaurem Kali. Farbloses, ätherisch riechendes Gas. In Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aethylfluorid, $CH_3 \cdot CH_2Fl$. Dem Vorigen sehr ähnliches Gas, bei — 32° flüssig.

Methylchlorid (Chlormethyl, Monochlormethan), CH_3Cl. Aus Methan durch Chlor. Zur Darstellung leitet man HCl in siedenden Methylalkohol, in dem 0·5 Thle Chlorzink gelöst sind. Oder man erhitzt das in der Schlempe der Rübenzuckermelasse enthaltene Trimethylaminchlorhydrat $(CH_3)_3N.HCl$ mit Salzsäure. Angenehm ätherisch riechendes Gas. Durch starke Kälte condensirbar. Sdp. — 23°. Wird als Kälteerzeugungsmittel verwendet. Wasser löst sein 4faches, Alkohol sein 35faches Volum. Wird wie seine Homologen (Aethylchlorid, Propylchlorid etc.) durch Chlor successive weiter und zuletzt vollständig substituirt.

Aethylchlorid (Chloräthyl, Monochloräthan), $CH_3 \cdot CH_2Cl$. Aus 95procentigem Aethylalkohol wie das vorige. Sdp. 12·5°. $D_0 = 0·921$. In Wasser nur wenig, in Alkohol in jedem Verhältnisse löslich. Geht mit Wasser bei 100° (im geschlossenen Rohr) in Aethylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ über. Mit Chlor liefert es höher substituirte Aethane.

1. **Normales Propylchlorid,** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$. Aus dem Normalpropylalkohol und HCl oder PCl_5. Sdp. 46·5. $D_0 = 0·915$. Geht mit Chlorjod zuletzt in Perchlorpropan C_3Cl_8 über.

2. **Isopropylchlorid,** $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Aus Isopropylalkohol oder Propylen und HCl. Sdp. 37°. $D_0 = 0·893$.

Monochlorbutane sind 4 theoretisch möglich, von denen zwei vom Normalbutan und zwei vom Isobutan sich ableiten.

1. Normales Butylchlorid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Sdp. 78°. — 2. Isobutylchlorid, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Cl$. Sdp. 68·5°. — 3. Secundäres Butylchlorid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. — 4. Tertiäres Butylchlorid, $(CH_3)_3CCl$. Sdp. 51°.

Die Anzahl der isomeren höheren Chloride entspricht jedesmal derjenigen der correspondirenden Alkohole, aus welchen sie meistens auch bei Ersatz des Hydroxyls durch Chlor leicht dargestellt werden können. Von normalen Chloriden sind gelegentlich u. a. beschrieben worden: Amylchlorid $C_5H_{11}Cl$, Sdp. 107°, Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$, Sdp. 133°, Heptylchlorid Sdp. 159°, Octylchlorid Sdp. 180°.

Methylbromid (Brommethyl, Monobrommethan), CH_3Br. Aus Methylalkohol, indem man zu 5 Mol. 2 Atome amorphen Phosphor zu-

fügt und allmählich unter Abkühlung 5 Atome Brom zufliessen lässt. Das Product wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen, durch Schütteln mit $CaCl_2$ getrocknet und rectificirt. Sdp. + 4·5°. $D_0 = 1·732$.

Aethylbromid (Bromäthyl, Monobromäthan), $CH_3 \cdot CH_2Br$. Aus Aethylalkohol. Smp. —129·5°. Sdp. 38·5°. $D_{13·5} = 1·468$. Als Anaestheticum verwendbar.

1. **Normales Propylbromid,** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Aus Normalpropylalkohol. Sdp. 71°. $D_0 = 1·388$.

2. **Isopropylbromid,** $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Aus Isopropylalkohol. Sdp. 60°. $D_0 = 1·358$.

Normalbutylbromid, C_4H_9Br, Sdp. 101°; Isobutylbromid, Sdp. 92°; Tertiärbutylbromid, Sdp. 72°.

Methyljodid (Jodmethyl), CH_3J. Die Darstellung der Jodide aus den Alkoholen kann entsprechend derjenigen der Bromide, mit Phosphor und Jod, ausgeführt werden. Mehr empfiehlt es sich, die Alkohole mit HJ (aus Jodphosphor und Wasser) zu sättigen, unter schliesslichem Erwärmen. Methyljodid hat den Sdp. 44°, ist ungefähr zweimal so schwer als Wasser und besitzt einen angenehm ätherischen Geruch. Am Licht färbt es sich wie die meisten Jodide langsam unter Abscheidung von Jod.

Aethyljodid (Jodäthyl), $CH_3 \cdot CH_2J$. Man trägt in Aethylalkohol 0·2 Thle. amorphen Phosphor und hierauf unter Abkühlung nach und nach 2 Thle. Jod ein und destillirt nach einigem Stehenlassen ab. Sdp. 72·5°. $D_0 = 1·975$.

1. **Normales Propyljodid,** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$. Aus Propylalkohol. Sdp. 102°. $D_0 = 1·784$.

2. **Isopropyljodid,** $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$. Aus Isopropylalkohol oder Propylen und HJ. Aus Glycerin, indem man 20 Th. mit 30 Th. Jod und 16. Th. Wasser mengt und langsam 5·5 Th. gewöhnlichen Phosphor zufügt. Man destillirt, giesst zurück, sobald kein Oel mehr übergeht, und destillirt nochmals. Hierbei geht das zuerst entstehende Allyljodid $CH_2 : CH \cdot CH_2J$ in Propylen und dieses unter HJ-Aufnahme in Isopropyljodid über. Zur Entfernung sämmtlichen Allyljodids sättigt man zuletzt noch mit HJ und lässt einen halben Tag stehen.

Normalbutyljodid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$. Sdp. 130°; Secundäres Butyljodid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$. Sdp. 120°; Isobutyljodid, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2J$. Sdp. 120°; Tertiäres Butyljodid, $(CH_3)_3$ CJ. Sdp. ca. 99°.

Normalamyljodid, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2J$. Sdp. 156°; Isoamyljodid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2J$. Sdp. 148°; Actives Amyljodid, $(CH_3)(C_2H_5)$ CH · CH_2J. Sdp. 144°; Methylpropylcarbinoljodid $(CH_3)(C_3H_7)CHJ$. Sdp. 144°; Methylisopropylcarbinoljodid, $(CH_3)(i\text{-}C_3H_7)CHJ$. Sdp. 137—139°; Diäthylcarbinoljodid $(C_2H_5)_2CHJ$. Sdp. 145°; Dimethyläthylcarbinoljodid, $(CH_3)_2(C_2H_5)CJ$. Sdp. 129°.

Normalhexyljodid, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2J$. Sdp. 179·5°. — Secundäres Hexyljodid $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$. Sdp. 167° (aus Mannit und Dulcit).

Normalheptyljodid, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2J$. Sdp. 202°. Normaloctyljodid, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2J$. Sdp. 99° bei 15 *mm*. β-Octyljodid Sdp. 210°.

Normalnonyljodid, $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2J$. Sdp. 117° bei 15 *mm*. Normaldecyljodid, $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2J$. Sdp. 132° bei 15 *mm*.

Hexadecyljodid (Cetyljodid) $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2J$. Durch Einleiten von HJ in geschmolzenen Cetylalkohol, zuletzt bei 100°. Schm. 23°. Sdp. 211° bei 15 *mm*.

II. Bisubstitutionsproducte der Paraffine.

CH_2Cl_2 Methylenchlorid Sdp. 41·5°	CH_2Br_2 Methylenbromid Sdp. 82°	CH_2J_2 Methylenjodid Sdp. ca. 180°
1. $CH_3 \cdot CHCl_2$ Aethylidenchlorid, oder α-Dichloraethan Sdp. 58°	1. $CH_3 \cdot CHBr_2$ Aethylidenbromid oder α-Dibromäthan Sdp. 110°	1. $CH_3 \cdot CHJ_2$ Aethylidenjodid flüssig
2. $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ Aethylenchlorid oder αβ-Dichloräthan Sdp. 85°	2. $CH_2Br \cdot CH_2Br$ Aethylenbromid oder αβ-Dibromäthan Sdp. 131°	2. $CH_2J \cdot CH_2J$ Aethylenjodid Smp. 81—82°.
1. $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ Trimethylenchlorid oder αγ-Dichlorpropan Sdp. 120°	1. $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ Trimethylenbromid oder αγ-Dibrompropan Sdp. 165°	1. $CH_2J \cdot CH_2CH_2J$ Trimethylenjodid Sdp. 168° bei 170 *mm*.
2. $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ Gew. Propylenchlorid oder αβ-Dichlorpropan Sdp. 97°	2. $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ Gew. Propylenbromid oder αβ Dibrompropan Sdp. 141·5°	2. $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2J$ Propylenjodid flüssig
3. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ Propylidenchlorid oder α-Dichlorpropan Sdp. 87°	3. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr_2$ Propylidenbromid oder α-Dibrompropan Sdp. ca. 130°	3. —
4. $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ Chloracetol oder β-Dichlorpropan Sdp. 70°	4. $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ Bromacetol oder β-Dibrompropan Sdp. 116°	4. $CH_3 \cdot CJ_2 \cdot CH_3$ Jodacetol mit Wasserdämpfen flüchtig

Das **Methylenjodid,** CH_2J_2, Smp. 4°, wird als gelbliche schwere Flüssigkeit, $D_5 = 3{\cdot}342$, erhalten, wenn man 50 *gr* Jodoform CHJ_3 mit 300 *gr* HJ (Sdp. 127°) erhitzt und solange als die Flüssigkeit sich noch bräunt, Phosphor einträgt. Fügt man zu mit Wasser überschichtetem Methylenjodid Brom hinzu, so geht es in **Methylenbromid,** CH_2Br_2, Sdp. 82°, $D_0 = 2{\cdot}493$, über; leitet man dagegen ebenso zum Methylenjodid Chlor, so erhält man das **Methylenchlorid,** CH_2Cl_2. Letzteres ist auch durch theilweise Reduction des Chloroforms $CHCl_3$ erhältlich (die alkoholische Lösung wird mit Zn und Salzsäure behandelt); es siedet bei 41·5°; $D_0 = 1{\cdot}377$. Aus CH_2Cl_2 u. AgFl wurde endlich das Methylenfluorid, CH_2Fl_2, ein Gas, erhalten.

Die Bisubstitutionsproducte des Aethans sind in 2, diejenigen des Propans in 4 isomeren Formen bekannt.

Aethylidenchlorid, $CH_3 \cdot CHCl_2$. Aus Aldehyd $CH_3 \cdot COH$ und PCl_5. Entsteht bei der Fabrication des Chlorals in grossen Mengen. Farblose ätherisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 58°. $D_0 = 1{\cdot}212$.

Aethylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$. Durch Vereinigung des Aethylens mit Chlor; ferner durch weiteres Chloriren von Aethylchlorid. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp. 85°. $D^0 = 1{\cdot}280$.

Aethylidenbromid, $CH_3 \cdot CHBr_2$. Aus Aldehyd und PCl_3Br_2. Sdp. 110°. $D_{21{\cdot}5} = 2{\cdot}082$.

Aethylenbromid, $CH_2Br \cdot CH_2Br$. Beim Bromiren des Aethylbromids. Beim Einleiten von Aethylen in Brom. Smp. 9°. Sdp. 131°.

$D_{20} = 2{\cdot}183$. Zum Nachweis des Aethylens sehr geeignet. Ausgangsmaterial für die Synthesen des Glycols und der Bernsteinsäure.

Aethylidenjodid, $CH_3 \cdot CHJ_2$. Aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium. Leicht zersetzliche Flüssigkeit.

Aethylenjodid, $CH_2J \cdot CH_2J$. Man sättigt in wenig Alkohol suspendirtes oder gelöstes Jod mit Aethylengas. Tafeln. Smp. 81—82°. In der Wärme unbeständig.

Das Propan besitzt schon 4 isomere Disubstitutionsproducte.

1. Normales Propylenbromid, **Trimethylenbromid**, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, wird durch Erhitzen von Allylbromid mit rauchender HBr erhalten und durch Rectification gereinigt. Es siedet bei 165°, hat $D_0 = 2{\cdot}018$ und liefert mit Natrium Trimethylen. — Mit $HgCl_2$ setzt es sich bei 160° in **Trimethylenchlorid**, Sdp. 120°, $D_{15} = 1{\cdot}201$, um; mit NaJ gibt es Trimethylenjodid, $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2J$, als farbloses Oel.

2. Gewöhnliches **Propylenchlorid**, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, wird am leichtesten durch directe Vereinigung von Propylen und Chlor erhalten, Sdp. 97°; $D_{14} = 1{\cdot}166$. — **Propylenbromid**, aus Propylen, ferner aus beiden Propylbromiden durch Bromirung. Sdp. 141·5°. $D_{18} = 1{\cdot}931$. — Das Propylenjodid bildet ein farbloses Oel.

3. **Propylidenchlorid**, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$, entsteht aus Propionaldehyd und PCl_5. Sdp. 87°. $D_{10} = 1{\cdot}143$ — Das **Bromid**, entsteht aus α-Brompropylen $CH_3 \cdot CH : CHBr$ und concentrirter Bromwasserstoffsäure, neben gewöhnlichem Propylenbromid.

4. **Chloracetol**, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, aus Aceton und PCl_5. Sdp. 70°; $D_{16} = 1{\cdot}06$. — **Bromacetol**, $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$, aus Aceton und PBr_5 oder Allylen $CH_2 : CH \cdot CH_3$ und 2HBr. Sdp. 116°. $D_0 = 1{\cdot}815$. — Jodacetol, $CH_3 \cdot CJ_2 \cdot CH_3$, aus Allylen und conc. HJ, ist nicht für sich, aber mit Wasserdampf flüchtig.

Die Halogenadditionsproducte der höheren Olefine, welche meistens disubstituirte Paraffine vom Typus $(C_nH_{2n+1}) \cdot CHR \cdot CH_2R$ darstellen sind theils für die Bearbeitung (Identificirung etc.) der Olefine, theils wie schon das Aethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2Br$, als Material für Synthesen von Bedeutung. Butylenbromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ siedet bei 166°, Amylenbromid, $C_5H_{10}Br_2$, siedet unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung, vollkommen unverändert aber im stark luftverdünnten Raume. Von höheren Bromiden seien noch erwähnt: $C_{12}H_{24}Br_2$, Dodecylenbromid, Smp. —15°; $C_{14}H_{28}Br_2$, Tetradecylenbromid, Smp. 0°; $C_{16}H_{32}Br_2$, Hexadecylenbromid, Smp. 13·5°, siedet unter 15 *mm* unzersetzt bei 227°; $C_{18}H_{36}Br_2$, Octadecylenbromid, Smp. 24°.

III. Trisubstitutionsproducte der Paraffine.

$CHCl_3$ Chloroform Smp. — 70°; Sdp. 61°.	$CHBr_3$ Bromoform Smp. 7·5; Sdp. 151.	CHJ_3 Jodoform Smp. 119°.
$CH_3 \cdot CCl_3$ α-Trichloräthan Sdp. 74°.	—	—
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$ β-Trichloräthan Sdp. 114°.	$CH_2Br \cdot CHBr_2$ Bromäthylenbromid Sdp. 191°.	—
$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ Trichlorhydrin Sdp. 158°.	$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ Tribromhydrin Sdp. 221°.	—

Fluoroform, CFl_3H_9, wenig gekanntes, schwer condensirbares Gas.

Chloroform (Trichlormethan), $CHCl_3$. (Liebig und Soubeiran 1831.) Wird aus CH_4 oder aus CH_3Cl durch Chlorirung erhalten; entsteht neben Formiat aus Chloral mit Alkali:

$$CCl_3 \cdot COH + NaOH = CCl_3H + CO_2HNa.$$

Zur Darstellung im Grossen destillirt man eine Mischung von Alkohol, Wasser und Chlorkalk aus geräumigen eisernen Gefässen; aus 100 Thln Alkohol und 1300 Thln Chlorkalk erhält man ungefähr 100 Thle Chloroform, welches dabei durch eine der vorstehenden Gleichung entsprechende, aus zunächst gebildetem Chloral, erhalten wird. Zur Reinigung wurden auch Gefrierenlassen oder Darstellung des gut krystallisirenden Salicylidchloroforms vorgeschlagen. Chloroform ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser fast nicht löst. Smp. — 62°; Sdp. 61,5°. $D_{15} = 1{\cdot}5008$. Es ist nicht brennbar. Mit Natriumalkohol gibt es Orthoameisensäureäther $CH(OC_2H_5)_3$, vom Siedep. 146°. Chromsäure führt in $COCl_2$ über, das auch unter Einwirkung des Lichts und der Luft entsteht. Es dient als Lösungsmittel für Fette, Harze, Jod, etc.) und wird, neben Aether, häufig als Anaestheticum (Simpson 1848) benutzt, da seine Dämpfe beim Einathmen Bewusstlosigkeit hervorrufen. Zum Nachweis des Chloroforms kann die Entstehung der widerwärtig riechenden Isonitrile, beim Erwärmen mit primären Aminen und Kalilauge, benutzt werden.

Bromoform, $CHBr_3$. Aus Bromal und Alkali. Zur Darstellung sättigt man Kalkmilch mit Brom, setzt Weingeist zu und destillirt. Angenehm riechende Flüssigkeit. Smp. 7·5; Sdp. 151°. $D_0 = 2{\cdot}834$.

Jodoform, CHJ_3. Bei Einwirkung von Jod und Alkali auf Substanzen, welche eine CH_3-gruppe enthalten, wie Alkohol, Aldehyd, Aceton. Man löst 1 Thl Soda in 5 Thln Wasser, erwärmt mit 0·5 Thln Alkohol auf ca. 70° und setzt 0·5 Jod zu. Gelbe flache Täfelchen von charakteristischem Geruch; Smp. 119°; mit Wasserdampf flüchtig.

α-**Trichloräthan**, $CH_3 \cdot CCl_3$. Aus Aethylchlorid durch Chlor. Sdp. 74°. $D_0 = 1{\cdot}365$.
Chloräthylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CHCl_2$. Aus Chloräthylen und Cl. Sdp. 114°. $D_0 = 1{\cdot}440$.
Bromäthylenbromid, $CH_2Br \cdot CHBr_2$. Aus Bromäthylen und Br. Sdp. 191°. $D_0 = 2.663$.

Trisubstituirte Propane sind in 5 verschiedenen Formen möglich: von diesen besonders erwähnenswerth sind das dem Glycerin $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ entsprechende **Trichlorhydrin**, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ aus Dichlorhydrin und PCl_5; Siedep. 158°; $D_{15} = 1{\cdot}417$. **Tribromhydrin** $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$. Am leichtesten aus Allyljodid $CH_2 : CH \cdot CH_2J$ und Brom. Smp. 170; Siedep. 221°. $D_{10} = 2{\cdot}407$.

IV. Höhere Substitutionsproducte der Paraffine.

CCl_4 Tetrachlormethan. Sdp. 76·5°	CBr_4 Tetrabrommethan. Smp. 92·5°. Sdp. 190°.
1. $CH_2Cl \cdot CCl_3$ Unsymm. Tetrachloräthan. Sdp. 130°.	1. $CH_2Br \cdot CBr_3$ Unsymm. Tetrabromäthan. Sdp. 103·5° (13·5*mm*).
2. $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ Symm. Tetrachloräthan. Sdp. 147°.	2. $CHBr_2 \cdot CHBr_2$ Acetylentetrabromid. Sdp. 114° (12 *mm*).
$CHCl_2 \cdot CCl_3$ Pentachloraethan. Sdp. 160°.	$CHBr_2 \cdot CBr_3$ Pentabromäthan. Smp. 57°
$CCl_3 \cdot CCl_3$ Hexachloräthan. Smp. 185°. Sdp. 185°.	$CBr_3 \cdot CBr_3$ Hexabromäthan. Verliert bei 200° Br_2.
$CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ Octochlorpropan. Smp. 160°.	CJ_4 Tetrajodmethan. Leicht zersetzlich.

Tetrafluormethan, CFl_4, beim Ueberleiten von Fluor über fein zertheilten Kohlenstoff (Moissan), durch directe Verbindung der beiden Elemente. In Wasser wenig lösliches Gas, das sich bei — 15° verflüssigt.

Tetrachlormethan (Perchlormethan, Chlorkohlenstoff), CCl_4. Durch Chlorirung des Chloroforms; oder durch Chlorirung von CS_2 bei Gegenwart von JCl_3 odhr $SbCl_5$. Entsteht aus zahlreichen organischen Substanzen (Propan, Isobutan, Toluol, Xylol) bei durchgreifender Chlorirung. Flüssig. Sdp. 76·5°. $D_0 = 1·632$.

Tetrabrommethan (Bromkohlenstoff), CBr_4. Man erhitzt CS_2 mit Brom bei Gegenwart von Jod, 48 Stunden auf 150°. Glänzende optisch zweiachsige Tafeln; Smp. 92·5°; Sdp. 190° unter geringer Zersetzung.

Tetrajodmethan (Jodkohlenstoff), CJ_4. Aus CCl_4 und AlJ_3. Dunkelrothe, nicht reguläre Oktaeder. $D_{20} = 4·32$.

Unsymm. Tetrachloräthan, CH_3CCl_3. Durch Substitution. Siedep. 130°. $D_0 = 1·583$.

Unsymm. Tetrabromäthan, $CH_2Br·CBr_3$. Durch Substitution. Siedet im luftverdünnten Raume unzersetzt: Siedep. 103·5° (13·5 *mm*).

Symm. Tetrachloräthan, $CHCl_2·CHCl_2$. Aus Acetylen und $SbCl_5$. Siedep. 147°. $D_0 = 1·590$.

Symm. Tetrabromäthan (Acetylentetrabromid) $CHBr_2·CHBr_2$. Aus Acetylen und Brom. Flüssig. Siedep. 114° (12 *mm*).

Pentachloräthan, $CHCl_2·CCl_3$. Durch directe Chlorirung. Siedep. 160°. $D_0 = 1·709$.

Pentabromäthan, $CHBr_2·CBr_3$. Durch directe Bromirung. Prismatische Nadeln Smp. 56—57°.

Hexachloräthan (Perchloräthan, Dreifachchlorkohlenstoff), $CCl_3·CCl_3$. Letztes Product der Chlorirung von Aethylchlorid C_2H_5Cl. Entsteht bei durchgreifender Chlorirung auch als Spaltungsproduct aus Propan, Normalbutan, Isobutan u. s. f. Campherartig riechende, an der Luft flüchtige Tafeln. Unter gewöhnlichem Druck fallen Schmelz- und Siedepunkt nahezu zusammen bei 185°. Verliert Cl_2 beim Durchleiten durch glühende Röhren, Zink und verd. Schwefelsäure, alkoholisches KHS u. s. w.

Die vollständige Chlorirung und Bromirung höherer Paraffine wird u. a. dadurch erschwert oder verhindert, dass die hochmolecularen Chlorkohlenstoffe in der Wärme leicht zersplittern. So gelingt es zwar noch, ein Perchlorpropan C_3Cl_8, Smp. 160°, darzustellen, dasselbe zerfällt aber beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck in CCl_4 und C_2Cl_4. Andererseits findet bei fortgesetzter Substituirung höherer Kohlenwasserstoffe Abtrennung von Halogenwasserstoff und Ringschliessung statt, sodass z. B. das Hexan C_6H_{14} (resp. β-Hexyljodid) in Perchlorbenzol C_6Cl_6 übergeht. Man hat also einerseits einen der Verbrennung durch Sauerstoff analogen Spaltungsprocess durch Chlor, andererseits das überall auftretende Verbindungsbestreben der C-atome.

Halogenderivate der Olefine.

Die Halogensubstitutionsproducte der Olefine entstehen nur ausnahmsweise durch directe Einwirkung des Halogens auf den ungesättigen Kohlenwasserstoff, indem sich hierbei zunächst immer Additionsproducte, wie Aethylenchlorid und Aethylenbromid, bilden. Mitunter spalten jedoch diese Additionskörper in Folge der Reactionswärme sofort Halogenwasserstoff ab. Wie mit alkoholischem Kali aus dem Monobromäthan Aethylen erhalten wird, so gelangt man entsprechend vom Dibromäthan oder

Aethylenbromid u. s. f. durch gemässigte Einwirkung des nämlichen Reagenz glatt zu einem substituirten Aethylen:

$CH_2Br \cdot CH_2Br + KOH = CH_2 : CHBr$ (Monobromäthylen) $+ KBr + HOH$.

Erst bei fortgesetzter Behandlung mit alkoholischem Kali geht das Monobromäthylen in Acetylen über (S. 84):

$$CH_2 : CHBr + KOH = CH \vdots CH + KBr + HOH.$$

Wie die Olefine, vereinigen sich auch ihre Substitutionsproducte direct mit Cl_2, Br_2 u. s. f. zu höher substituirten Paraffinen:

$CH_2 : CHBr + Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr_2$ (Bromäthylenbromid).

Die unsymmetrisch constituirten Derivate ($CH_2 : CHCl$, $CH_2 : CCl_2$ u. s. w.) polymerisiren sich leicht und einige geben mit Sauerstoff die Chlor- oder Bromanhydride substituirter Essigsäuren (s. d.).

Derivate des Aethylens.

Monochloräthylen, Vinylchlorid, $CH_2 : CHCl$. Siedep. — 18°. Im Lichte entsteht ein Polymeres. Unsymm. Dichloräthylen, $CH_2 : CCl_2$. Aus $CH_2Cl \cdot CHCl_2$ und alkohol. KOH. Siedep. 37°. Symm. Dichloräthylen, $CHCl : CHCl$. Aus C_2H_2 und $SbCl_5$. Siedep. 55°. Trichloräthylen, $CHCl : CCl_2$, Siedep. 88°. Perchloräthylen, $CCl_2 : CCl_2$. Aus C_2Cl_6. Flüssigkeit. Siedep. 121°.

Monobromäthylen, Vinylbromid, $CH_2 : CHBr$. Zu einer Lösung von 8 Thln. KOH in 40 Thln. Alkohol werden bei 0° 23 Thle. Aethylenbromid zugegossen und das Kühlungsmittel entfernt. Siedep. 16°. Polymerisirt sich rasch im Sonnenlicht. Unsymm. Dibromäthylen, $CH_2 : CBr_2$. Siedep. 92°. Polymerisirbar. Symm. Dibromäthylen, $CHBr : CHBr$. Aus $C_2H_2Br_4$ und Zink. Siedep. 110°. Tribromäthylen, $CHBr : CBr_2$. Siedep. 164°. Perbromäthylen, $CBr_2 : CBr_2$. Aus Aethyljodid und Brom bei 250°. Tafeln. Smp. 53°.

Derivate des Propylens. Monosubstituirte Propylene existiren mit 3 verschiedenen Constitutionsformeln, und dazu kommen nach den neueren Ansichten über Stereoisomerie von Aethylenderivaten für die α-Derivate noch räumliche Isomerieen, die aber bisher nur in einzelnen Fällen untersucht wurden.

1. α-Chlorpropylen, $CH_3 \cdot CH : CHCl$. Aus Propylidenchlorid und alkohol. KOH. Siedep. 35°. α-Brompropylen, $CH_3 \cdot CH : CHBr$. Siedep. 60°.

2. β-Chlorpropylen, $CH_3 \cdot CCl : CH_2$. Aus Chloracetol und alkohol. KOH. Sdp. 23°. β-Brompropylen, $CH_3 \cdot CBr : CH_2$. Siedep. 48°.

3. γ-Chlorpropylen, Allylchlorid, $CH_2Cl \cdot CH : CH_2$ od. ebenso $CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$. Aus Allylalkohol und concentrirter Salzsäure oder PCl_5. Siedep. 46°.

γ-Brompropylen, Allylbromid, $CH_2Br \cdot CH : CH_2$. Aus Allylalkohol, KBr und verd. Schwefelsäure. Siedep. 71°. Gibt mit conc. HBr bei 100° Trimethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$.

Allyljodid oder γ-Jodpropylen, $CH_2J \cdot CH : CH_2$. Wird aus Allylalkohol direct erhalten; einfacher aus Glycerin und HJ oder J und P. Zur Darstellung gibt man in eine Mischung von 15 Thln. entwässertem Glycerin und 10 Thln. Jod, nach Verdrängung aller Luft durch CO_2, allmählich 3 Thle. gew. Phosphor und destillirt im CO_2-strome ab. Um sehr kleine Mengen von Isopropyljodid (welches bei Verwendung eines Ueberschusses von Jodphosphor ausschliesslich entsteht) zu entfernen, verdünnt man das Destillat mit Alkohol und schüttelt mit etwas Quecksilber. Das Allyljodid ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 102·5°. $D_0 = 1{\cdot}8435$. Das Allyljodid dient, ähnlich dem Aethyljodid; als Ausgangsmaterial zur Darstellung zahlreicher Verbindungen.

Von den 5 theoretisch möglichen isomeren Dichlorpropylenen sind 4 bekannt; ebenso hat man 3 Dibrompropylene dargestellt.

Halogenderivate der Acetylene.

Die Substitutionsproducte des Acetylens gehören zu den eigenthümlichsten Verbindungen, indem kaum bei irgend welchen anderen Substanzen die Tendenz der Kohlenstoffatome zur Kohleabscheidung, d. h. sich unter Bildung von Kohlenstoffmolecülen an einander zu lagern, in gleich deutlicher Weise zu Tage tritt; besonders ist das der Fall beim Chloracetylen, da hier das Bildungsbestreben des ClH hinzu kommt.

Monochloracetylen, CCl ⋮ CH. β-Dichloracrylsäure, $CCl_2 : CH \cdot CO_2H$, geht bei der Behandlung mit Aetzbaryt zuerst in Chlorpropiolsäure, CCl ⋮ C·CO_2H, über, und diese liefert beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser Monochloracetylen, welches indessen auch nach Füllung des ganzen Apparats mit Wasserstoffgas unter den gewöhnlichen Bedingungen alsbald unter heftiger Feuererscheinung und Kohlebildung explodirt (Wallach, B. **11**, 752; **12**, 57).

Monobromacetylen, CBr ⋮ CH. Aus Acetylendibromid, CHBr·CHB, und alkoholischem Kali (Reboul); an der Luft sich von selbst entzündendes Gas, in einer Kältemischung flüssig, und am Licht sich allmählich polymerisirend, indem neben anderen Producten auch symm. Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$, entsteht.

Monojodacetylen, CJ ⋮ CH. Aus Jodpropargylsäure und Barytwasser. Leicht schmelzbar, sehr flüchtig und äusserst giftig. Polymerisirt sich beim Aufbewahren anscheinend zu Trijodbenzol, $C_6H_3J_3$ (v. Baeyer, B. **18**, 2275).

Dijodacetylen, CJ ⋮ CJ. Smp. 78°. Aus Acetylensilber und Jod. Geht am Licht oder beim Erwärmen in Tetrajodaethylen, C_2J_4, Smp. 187°, über.

Ein ähnliches Verhalten, wie besonders Chlor- und Bromacetylen es aufweisen, zeigen auch die Carbonsäuren des Acetylens und der Polyacetylene, z. B. des Diacetylens, H·C ⋮ C·C ⋮ C·H (B. **18**, 2273), welche weiter unten besprochen werden, und beim Erhitzen gleichfalls unter Kohlebildung und CO_2-abspaltung explodiren. Auch die explosiven Eigenschaften des Acetylens und seiner Metallverbindungen gehören in die gleiche Categorie von Erscheinungen. Die auf stereochemischen Gesichtspunkten beruhende „Theorie der Ringschliessung und der doppelten Bindung", welche v. Baeyer 1885 (B. **18**, 2277) aufstellte (S. 61), erklärt die grosse Unbeständigkeit der Acetylenkörper aus der grossen Ablenkung, welche die Valenzen des tetraëdrischen Kohlenstoffatoms für das Zustandekommen dreifacher Bindungen erleiden müssen; es ist daher in den Acetylenen eine ganz ausserordentlich starke Spannung vorhanden, die Rückkehr in den normalen Zustand für die Valenzen anstrebt.

Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n+1} \cdot OH$.

Die Alkohole bilden eine durch ihre praktische Bedeutung wie durch ihre Mittelstellung zwischen Kohlenwasserstoffen und Carbonsäuren besonders hervorragende Körperclasse. Unter den zahlreichen derartigen Substanzen besitzt die Reihe der einwerthigen gesättigten oder „Grenzalkohole" die elementarste Zusammensetzung und die einfachsten Beziehungen. Theoretisch kann man die Alkohole als hydroxylirte Kohlenwasserstoffe auffassen, wonach sie als Monosubstitutionsproducte des Methans und seiner Homologen zu betrachten sind. Ganz ebenso gibt

es auch zwei- oder mehrfach hydroxylirte Kohlenwasserstoffe, welche die Gruppen der „mehrwerthigen Alkohole“ bilden. Vom Methan CH_4 leitet sich bei Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch die Hydroxylgruppe der Methylalkohol $CH_3(OH)$ ab, ebenso vom Aethan C_2H_6 der Aethylalkohol $C_2H_5(OH)$.

Die sauerstofffreien, für sich allein nicht existenzfähigen Reste, die bei Entziehung von Hydroxyl (OH) aus dem Alkoholmolecül übrig bleiben und typisch gesprochen die Rolle von Metallatomen spielen, bezeichnet man als „Alkoholradicale“ oder „Alkyle“. Das Radical (CH_3*) des Holzgeistes wird „Methyl“ genannt, und der Holzgeist selbst ist dementsprechend „Methylalkohol“; das Radical (C_2H_5*) des Weingeistes bezeichnet man als „Aethyl,“ und den Weingeist selbst mithin als „Aethylalkohol;“ ebenso hat man auch Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexylalkohole u. s. f. Da man hiernach die Alkohole als Hydroxylverbindungen der Alkoholradicale aufzufassen hat, welch' letztere mit den sogenannten „Kohlenwasserstoffresten“ (Kohlenwasserstoffe minus Wasserstoff) identisch sind, ist es einleuchtend, dass in jedem einzelnen Falle von vorneherein so viel Isomerieen für den betreffenden Alkohol anzunehmen sind, als es isomere Alkoholradicale gibt. Dieser Fall tritt in der homologen Reihe zuerst ein beim Propylalkohol, da man hier die beiden isomeren Reste „Propyl“ ($CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$*) und „Isopropyl“ ($CH_3 \cdot CH^* \cdot CH_3$) hat; beim vierten Glied der homologen Reihe, dem Butylalkohol, sind bereits vier Isomerieen denkbar und auch thatsächlich vorhanden, denn man hat hier vier isomere Reste, welche sich durch Wasserstoffentziehung vom Butan und Isobutan ableiten:

$$(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2^*), \quad (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH^* \cdot CH_3),$$
$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. \cdot CH \cdot CH_2^*\Big), \quad \left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. \cdot C^* \cdot CH_3\Big).$$

Eine sehr zweckmässige Nomenclatur solcher isomeren Alkohole ergibt sich aus ihrer Ableitung vom Methylalkohol $CH_3 \cdot OH$, indem man diesen letzteren als „Carbinol“ bezeichnet, und die höheren Alkohole (namentlich die secundären und tertiären) als Carbinole auffasst, in welchen die Wasserstoffatome der CH_3-gruppe theilweise oder ganz durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind (Kolbe 1860). Man hat so:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big. \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$
Propylcarbinol	Isopropylcarbinol
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{OH}{CH} \cdot CH_3$	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big. : C : \begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}$
Methyläthylcarbinol	Trimethylcarbinol

Ist nur 1 Wasserstoffatom des Carbinols durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt, so hat man einen primären Alkohol vor sich; sind 2 Wasserstoffatome substituirt, dann ist der betreffende Alkohol ein secundärer; wenn endlich an Stelle aller 3 Wasserstoffatome des Carbinols sich Kohlenwasserstoffreste befinden, so gehört ein derartiger Alkohol zur Classe der tertiären Alkohole. Propylcarbinol und Iso-

propylcarbinol sind also primäre, Methyläthylcarbinol ist ein secundärer, Trimethylcarbinol endlich ein tertiärer Alkohol.

Man kann die primären Alkohole noch einfacher auch als solche definiren, in denen ein Kohlenstoffatom ausser der Hydroxylgruppe noch mindestens zwei Wasserstoffatome bindet; in den secundären ist mit der $\vdots C \cdot OH$-gruppe nur noch ein Wasserstoffatom verbunden, in den tertiären dagegen keines mehr.

Diese Eintheilung führt zu drei Classen von Alkoholen, welche sich bei den wichtigsten Metamorphosen, denjenigen durch die Oxydation, wesentlich verschieden von einander verhalten. Nur die in den primären Alkoholen (zu denen auch der Methylalkohol (Carbinol) selbst gehört) vorhandene Gruppe $\cdot C \vdots \begin{matrix} H \\ H \\ OH \end{matrix}$ vermag bei der Oxydation, durch die Aldehydgruppe $\cdot C \vdots \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$ hindurch, die „Carboxylgruppe“ $\cdot C \vdots \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix}$ zu liefern und so die Carbonsäuren zu bilden; die für die secundären Alkohole charakteristische Gruppe $: C \vdots \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$ geht dagegen bei der Oxydation in die „Carbonylgruppe“ $:C:O$ über, welche beiderseits an Kohlenstoff gebunden und den Ketonen eigenthümlich ist; die tertiären Alkohole mit der dreimal an Kohlenstoff gebundenen Gruppe $\vdots C \cdot OH$ vermögen bei ihrer Oxydation nicht ein einziges Sauerstoffatom ohne völligen Zerfall des Molecüls („Sprengung der Kohlenstoffkette“) aufzunehmen.

Bildungsweisen der einwerthigen Alkohole.

1. Die natürlich vorkommenden Alkohole finden sich fast durchweg als „Ester“ (an organische Säuren gebunden), so Methyl-, Hexyl- und Octylalkohol in ätherischen Oelen, Hexadecyl- und Octadecylalkohol im Wallrath, die Alkohole $C_{27}H_{56}O$ und $C_{30}H_{62}O$ in den Wachsarten; isolirt werden dieselben durch Verseifen der Ester mit Natron- oder Kalihydrat, die höheren Homologen in alkoholischer Lösung. Für die Verseifung, z. B. des Palmitinsäure-hexadecylesters (oder -cetylesters), welcher neben Homologen den Hauptbestandtheil des Wallraths bildet, hat man die Gleichung:

$$C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_{16}H_{31}O + KOH = C_{16}H_{33} \cdot OH + C_{16}H_{31}O \cdot OK.$$

2. Weit reichlicher als die einwerthigen Alkohole finden sich die mehrwerthigen Alkohole in der Natur vor, das Glycerin und die in gewissem Sinne auch zu den Alkoholen zu zählenden Kohlenhydrate. Aus diesen entstehen durch die Gährung, d. h. den Lebensprocess geeigneter Pilze, die niederen einwerthigen Alkohole: der Traubenzucker liefert bei seiner Zersetzung durch den Hefepilz den Aethylalkohol nebst einigen Homologen, während das Glycerin durch Schizomycetengährung in ähnlicher Weise zerfällt. Die Spaltung des Traubenzuckers $C_6H_{12}O_6$ entspricht für etwa 95 Procent der Gährungsgleichung

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5 \cdot OH + 2\ CO_2.$$

3. Von Kohlenwasserstoffen ausgehend, kann man nur auf Umwegen zu den Alkoholen gelangen, indem man zunächst Halogen in dieselben einführt und dieses durch Hydroxyl ersetzt. Das letztere bewirkt man durch Behandeln der Jodide mit sehr viel Wasser (s. o.), besonders leicht für die Darstellung tertiärer Alkohole aus tertiären Jodiden; oder man digerirt mit frischgefälltem feuchten Silberoxyd, welches wie das unbekannte AgOH wirkt:

$$2\ C_2H_5J + Ag_2O + H_2O = 2\ C_2H_5 \cdot OH + 2\ AgJ.$$

Mitunter, besonders für Bromide und Chloride gelangt man noch leichter zum Ziele, indem man mit Hilfe von Kalium- oder Silberacetat zunächst die Essigester darstellt:

$$C_2H_5 \cdot Br + K \cdot C_2H_3O_2 = C_2H_5 \cdot C_2H_3O_2 + KBr,$$

und die durch Rectification gereinigten Ester verseift.

4. Eine directe Wasseraddition zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Olefinen) hat sich nicht bewerkstelligen lassen; man verbindet dieselben zum Zweck der Alkoholgewinnung zunächst mit Schwefelsäure und kocht das Additionsproduct mit viel Wasser:

$$C_2H_5 \cdot SO_4H + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + SO_4H_2.$$

Man kann auch die durch Anlagerung von unterchloriger Säure entstehenden Chlorhydrine, z. B. $CH_2Cl \cdot CH_2(OH)$ reduciren:

$$CH_2Cl \cdot CH_2(OH) + H_2 = CH_3 \cdot CH_2(OH) + HCl.$$

5. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine unter geeigneten Bedingungen, z. B. durch Kochen des salpetrigsauren Amins mit Wasser, oder durch Eindampfen der Lösung, erhält man Alkohole, indem hierbei die Amido- durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird:

$$C_6H_{13} \cdot NH_2 + NO_2H = C_6H_{13} \cdot OH + N_2 + H_2O.$$

6. Ein sehr allgemeines Verfahren zur Darstellung von primären Alkoholen beruht auf der Reduction von Aldehyden, während die secundären Alkohole ebenso aus Ketonen gewonnen werden. Aus Oenanthol $C_6H_{13} \cdot COH$ erhält man durch Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig sehr leicht den Essigester des Heptylalkohols; ebenso lässt sich eine Anzahl noch höherer Alkohole unschwer gewinnen; Normalbutylaldehyd $C_3H_7 \cdot COH$ pflegt man durch Natriumamalgam in wässriger Lösung zu reduciren, um zum Normalbutylalkohol zu gelangen. Aus Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ entsteht ebenso der secundäre oder Isopropylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3,$$

während Propylaldehyd zu dem normalen Propylalkohol führt:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COH + H_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH).$$

Auch die Säureanhydride, z. B. $(C_2H_3O)_2O$, und Säurechloride, z. B. C_2H_3OCl, lassen sich durch Reduction mit Hilfe von Natriumamalgam oder Natrium in Alkohole umwandeln; vermuthlich bilden sich hierbei in erster Phase Aldehyde, welche dann weiter reducirt werden.

7. Zu den secundären Alkoholen gelangt man häufig auch, indem man Aldehyde mit Zinkalkylen vereinigt und das Product mit Wasser zerlegt:

$$CH_3 \cdot COH + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \cdot H \\ (C_2H_5) \\ \cdot OZn(C_2H_5) \end{matrix};$$

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \cdot H \\ (C_2H_5) \\ \cdot OZn(C_2H_5) \end{matrix} + H_2O = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \cdot H \\ (C_2H_5) \\ \cdot OH \end{matrix} + ZnO + C_2H_6.$$

Methyläthylcarbinol

In ähnlicher Weise kommt man vom Ameisensäureester $HCO \cdot O \cdot CH_3$ mit Zinkäthyl in zwei Phasen zu der Verbindung $(C_2H_5)H_2C \cdot O \cdot Zn \cdot C_2H_5$, welche mit Wasser Diäthylcarbinol $(C_2H_5)_2HC(OH)$ liefert.

8. Zu den tertiären Alkoholen (welche auf diesem Wege entdeckt wurden) führt die Wechselwirkung von Säurechloriden mit Zinkmethyl oder Zinkäthyl. So erhält man aus Acetylchlorid (1 Mol.) und Zinkmethyl (2 Mol.) das Trimethylcarbinol:

$$CH_3 \cdot COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot Zn \cdot CH_3 \\ \cdot Cl \end{matrix}$$

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot Zn \cdot CH_3 \\ \cdot Cl \end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \cdot CH_3 \\ \cdot O \cdot Zn \cdot CH_3 \\ \cdot CH_3 \end{matrix} + Zn \begin{matrix} \cdot Cl \\ \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Damit die zweite Phase stattfinde, lässt man die in der Kälte vermischten Substanzen 3—4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Hernach zerlegt man durch Eiswasser:

$$(CH_3)_3C \cdot O \cdot Zn \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_3C(OH) + ZnO + CH_4.$$

Die Einführung höherer Radicale scheint auf diesem Wege nicht zu gelingen.

Physikalische und chemische Eigenschaften.

Gasförmige Alkohole gibt es unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturbedingungen nicht; die ersten normalen Glieder der homologen Reihe sind meistens leicht bewegliche Flüssigkeiten, auf diese folgen solche von öliger Consistenz und vom Dodecylalkohol, Smp. 24°, aufwärts hat man bei Zimmertemperatur feste Körper. Das specifische Gewicht der flüssigen Alkohole schwankt um den Werth 0·8. Während sich die drei tiefsten Alkohole mit Wasser in jedem Verhältniss mischen, erfordert der Butylalkohol bereits sein zwölffaches Gewicht Wasser zur Lösung, aus welcher man ihn jedoch durch Zusatz von Salzen wieder abscheiden (aussalzen) kann. Die höheren Alkohole sind schon bald in Wasser ganz unlöslich und tritt überhaupt mit dem Wachsen des Alkoholradicals oder Kohlenwasserstoffrestes (C_nH_{2n+1}), namentlich auch in Bezug auf Geruch und Geschmack, der paraffinähnliche Charakter immer mehr hervor. Bei Bearbeitung der höchsten Glieder bedient man sich mit erheblichem Nutzen der Vacuumdestillation um Abspaltung von Wasser oder ähnliche Zersetzungen zu vermeiden. Im Beginn der Reihe steigt der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck für die Zusammensetzungsdifferenz (CH_2) ziemlich genau um 19°. Innerhalb isomerer Gruppen haben die normalprimären Alkohole stets den höchsten, die tertiären den niedrigsten Siedepunkt. Eine Uebersicht über die wichtigeren bekannten Alkohole gibt die beifolgende, vom Hexylalkohol aufwärts indessen nicht ganz vollständige Tabelle S. 103.

Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist vertretbar durch Alkalimetalle unter Bildung von Metallalkoholaten, durch Säure- und andere Radicale unter Entstehung von Estern und analogen Verbin-

dungen; es wird im Gegensatz zu den übrigen das typische oder extraradicale Wasserstoffatom genannt. Experimentell lässt sich der Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den Alkoholen verwirklichen, indem man die Monohalogensubstitutionsproducte der Paraffine, z. B. Methyl- oder Aethyljodid, unter Druck mit sehr viel Wasser erwärmt:

$$C_2H_5 \cdot J + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + HJ.$$

Ein grosser Ueberschuss von Wasser zur Hydratisirung des freiwerdenden Jodwasserstoffs ist für den vollständigen Verlauf dieser Reaction erforderlich, da trockene Jodwasserstoffsäure (ebenso ClH, BrH, und noch weit energischer PCl_5, PBr_5, PJ_3) auf wasserfreien Aethylalkohol im umgekehrten Sinne einwirkt:

$$C_2H_5 \cdot OH + HJ = C_2H_5 \cdot J + H_2O.$$

Somit erinnern die Alkohole, obwohl sie vollkommen neutral gegen Pflanzenfarben etc. reagiren, an die Basen der anorganischen Chemie. Das Aethyljodid, welches zur Classe der zusammengesetzten Aether oder Ester gehört, entspricht in seiner Zusammensetzung dem Kaliumjodid KJ, seine Zerlegung durch Wasser der hydrolytischen Spaltung des Jodkaliums in verdünnten Lösungen, seine Bildung der Salzbildung bei der Neutralisation von Basen durch Säuren; in ähnlicher Weise kann man z. B. auch das Aethylbromid C_2H_5Br mit dem Kaliumbromid KBr, das Aethylchlorid C_2H_5Cl mit dem Kaliumchlorid KCl vergleichen. Das Halogen, der Säurerest, ist jedoch in diesen organischen Estern verhältnissmässig fest gebunden und nicht ohne weiteres, z. B. durch Zusatz von kalter wässriger oder weingeistiger Silberlösung, nachweisbar, denn es sind, wie oben erwähnt, diese Ester erst durch Erhitzen mit Wasser verseifbar.

Während die Alkohole mit einer einbasischen Säure nur eine Reihe von neutralen Estern zu bilden vermögen, geben sie mit einer zweibasischen Säure zwei Verbindungen: einen neutralen Ester und eine Aethersäure, den neutralen und sauren Salzen entsprechend:

$$H_2SO_4 + 2\,C_2H_5 \cdot OH = (C_2H_5)_2SO_4 + 2\,H_2O;$$
$$H_2SO_4 + C_2H_5 \cdot OH = (C_2H_5)HSO_4 + H_2O;$$

Bei Einwirkung wasserentziehender Agentien gehen die Alkohole wieder in Olefine C_nH_{2n} über (S. 77); nascirender Wasserstoff reducirt die Halogenester zu Paraffinen C_nH_{2n+2}.

Methylalkohol (Holzgeist), $CH_3(OH)$. Der seit 1661 (Boyle) bekannte aber erst 1831 von Dumas und Péligot genauer untersuchte Methylalkohol findet sich im Oel von Gaultheria procumbens (Wintergrünöl) als Salicylsäureester, in den unreifen Samen von Heracleum giganteum als Buttersäureester. Aus Methan kann man ihn synthetisch durch Chloriren und Verseifen des Methylchlorids CH_3Cl erhalten; aus Methyljodid bildet er sich beim Erhitzen mit viel Wasser auf 100°.

Dargestellt wird der Holzgeist, indem man Holz in eisernen Retorten nicht über 500° erhitzt. Während brennbare Gase entweichen, condensiren sich in der gekühlten Vorlage Theer und eine wässerige Lösung, in der sich Methylalkohol, Aceton, Essigsäure u. s. w. befinden. Erhitzt man diese wässrige Lösung für sich oder um die Essigsäure zu neutralisiren, nach Kalkzusatz, so destillirt Holzgeist über, welcher zu einer Reini-

Uebersicht über die einwerthigen gesättigten Alkohole $C_nH_{2n+1}\cdot OH$.

Benennung	$C_nH_{2n+1}OH$	Schmelzpunkt	Spec. Gewicht (flüssig)	Siedepunkt
Methylalkohol	$CH_3(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8142$	66·8° 760 *mm*
Aethylalkohol	$CH_3\cdot CH_2(OH)$	— 130·5°	$D_0 = 0{\cdot}8062$	78·4°
1. Normalpropylalkohol	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8177$	97·4°
2. Isopropylalkohol	$(CH_3)_2CH(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8161$	82·8°
1. Normalbutylalkohol	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8239$	117·5°
2. Isobutylalkohol	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8168$	108·4°
3. Methylaethylcarbinol	$(CH_3)(C_2H_5)CH(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8270$	99°
4. Trimethylcarbinol	$(CH_3)_3C(OH)$	+ 25°	$D_{26} = 0{\cdot}7802$	82·9°
1. Normalamylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8296$	137°
2. Isobutylcarbinol	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$	— 134°	$D_0 = 0{\cdot}8248$	131·6°
3. Activer Amylalkohol	$CH_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8341$	128°
4. Methylnormalpropylcarbinol	$(CH_3)(n{-}C_3H_7)CH(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8239$	118·5
5. Diaethylcarbinol	$(C_2H_5)_2CH(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8315$	116·5
6. Methylisopropylcarbinol	$(CH_3)(i{-}C_3H_7)CH(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8330$	112·5°
7. Tertiärbutylcarbinol	$(CH_3)_3C\cdot CH_2(OH)$	+ 50°		112°
8. Dimethylaethylcarbinol	$(CH_3)_2(C_2H_5)C(OH)$	— 12°	$D_0 = 0{\cdot}8280$	102·5°
1. Normalhexylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH_2(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8333$	157·5°
2. Methyltertiärbutylcarbinol u. s. f.	$(CH_3)_3C\cdot CH(CH_3)(OH)$	+ 4°	$D_0 = 0{\cdot}8347$	120°
Normalheptylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH_2(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8342$	175·5°
1. Normaloctylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot CH_2(OH)$		$D_0 = 0{\cdot}8375$	195·5°
2. Methylhexylcarbinol u. s. f.	$(CH_3)(n{-}C_6H_{13})CH(OH)$		$D_{16} = 0{\cdot}8230$	179·5° 15 *mm*
Normalnonylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH_2(OH)$	— 5°	$D_0 = 0{\cdot}8415$	213·5° 107·5°
Normaldecylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_8\cdot CH_2(OH)$	+ 7°	$D_7 = 0{\cdot}8389$	231° 119°
Normaldodecylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_{10}\cdot CH_2(OH)$	+ 24°	$D_{24} = 0{\cdot}8305$	143·5°
Normaltetradecylalkohol	$CH_3\cdot(CH_3)_{12}\cdot CH_2(OH)$	+ 38°	$D_{38} = 0{\cdot}8236$	167°
Normalhexadecylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_{14}\cdot CH_2(OH)$	+ 49°	$D_{49{\cdot}5} = 0{\cdot}8176$	189·5°
Normaloctadecylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_{16}\cdot CH_2(OH)$	+ 59°	$D_{59} = 0{\cdot}8124$	210·5°
Cerylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_{25}\cdot CH_2(OH)$	+ 79°	—	—
Myricylalkohol	$CH_3\cdot(CH_2)_{28}\cdot CH_2(OH)$	+ 85°	—	—

gung in Colonnenapparaten rectificirt wird. Den letzten Rest von Aceton entfernt man durch Behandlung mit Chlor und nochmalige Rectification. — Holzgeist bildet sich auch bei der trockenen Destillation der Runkelrübenmelasse. — Völlig reinen Methylalkohol erhält man durch Verseifung des zunächst aus dem rohen Holzgeist dargestellten und durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigten Oxalsäuremethylesters $C_2O_4(CH_3)_2$. In gleicher Weise kann man zur Reinigung des Methylalkohols auch durch den Benzoe- oder Ameisensäureester hindurch gehen. Man kann auch die Chlorcalciumverbindung darstellen, durch Trocknen von Aceton etc. befreien und durch Destilliren mit Wasser zersetzen. Zur vollständigen Entwässerung rectificirt man über Aetzkalk.

Methylalkohol bildet eine farblose, leicht bewegliche eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die toxisch und in verdünntem Zustande

berauschend wirkt. Sein specif. Gewicht ist $D_0 = 0{\cdot}8142$; der Siedepunkt liegt bei 66·8°. Er dient als Lösungsmittel für Fette, Oele u. s. w. in ähnlicher Weise wie der Aethylalkohol. Wenn er nicht wasserfrei ist, löst er etwas amorphen geglühten Kupfervitriol unter blaugrüner Färbung. Ein Acetongehalt kann als Jodoform nachgewiesen werden. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction ein; der Gehalt einer wässerigen Lösung von Holzgeist an letzterem lässt sich durch die Ermittlung des specifischen Gewichts araeometrisch sehr leicht feststellen.

Gewichtsproc. Holzgeist:	Spec. Gew. bei 20°:	Gewichtsproc. Holzgeist:	Spec. Gew. bei 20°:
10	0·98384	60	0·90207
20	0·97080	70	0.88035
30	0·95675	80	0·85655
40	0·94054	90	0·83079
50	0·92205	100	0·80334

Der Holzgeist findet Verwendung als Lösungsmittel (im Laboratorium, zu Firnissen), zur Politur, zum Denaturiren des Alkohols, bei der Theerfarbenfabrication; als Methyläther in Eismaschinen.

Mit Basen und Salzen gibt der Holzgeist krystallisirende Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt. $CaCl_2 + 4\ CH_3(OH)$, sechsseitige Tafeln, die noch bei 100° beständig sind, aber durch Wasser zersetzt werden. — $BaO + 2CH_3(OH)$, Nadeln. — $MgCl_2 + 6CH_3(OH)$. — $LiCl + 3CH_3(OH)$. — $CH_3 \cdot ONa + 2CH_3(OH)$, Natriummethylat, wird erhalten durch Auflösen von Natrium in Methylalkohol.

Aethylalkohol (Weingeist, Methylcarbinol, Aethyloxydhydrat), $CH_3 \cdot CH_2(OH)$. In Producten des Pflanzenreichs findet sich der Alkohol nur sehr spärlich vor, und frägt es sich, ob er dort nicht meist einer nachträglichen Gährung seine Entstehung aus Zuckern verdankt (**B. 26**, 38); man trifft ihn im Harn, besonders der Diabetiker an; auch spurenweise im Boden, den Gewässern und der Atmosphäre. Synthetisch wird der Aethylalkohol aus Aethylchlorid C_2H_5Cl oder Aethylbromid C_2H_5Br durch Verseifung gewonnen; aus Aethylen, indem man dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure absorbirt und die gebildete Aethylschwefelsäure durch Kochen mit viel Wasser verseift:

$$C_2H_5 \cdot SO_4H + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + SO_4H_2.$$

Von der Essigsäure gelangt man zum Aethylalkohol, indem man zunächst den Acetaldehyd (= Aethylaldehyd) darstellt, und diesen reducirt. Diejenige Bildungsweise, welche in grösstem Maassstabe Verwendung findet, beruht auf dem Zerfall verschiedener Zuckerarten, namentlich des Traubenzuckers (Glucose oder Dextrose) unter dem Einfluss niederer pflanzlicher Organismen. Man hat die Zersetzungsgleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_6O + 2\ CO_2.$$

Die alkoholische oder geistige Gährung (s. d.) steht, wie 1836 Cagniard de la Tour und bald darauf auch Schwann fanden, aber erst Pasteur zu allgemeiner Geltung brachte, im innigsten Zusammenhang mit dem Lebensprocess der Hefezellen oder Saccharomycesarten; besonders von S. cerevisiae, S. Pastorianus und S. ellipsoideus. Sie vollzieht sich in verdünnter wässriger Lösung zwischen 5° und 40° und

erfordert die Anwesenheit stickstoffhaltiger Substanzen sowie verschiedener, namentlich phosphorsaurer Salze. Stets bildet sich neben Aethylalkohol und Kohlendioxyd (aus 94—95 Proc. des Traubenzuckers) noch Glycerin (2·5 bis 3·6 Proc.) und Bernsteinsäure (0·4 bis 0·7 Proc.); ferner entstehen höhere Homologe des Aethylalkohols: Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, die man unter dem Namen „Fuselöl" zusammenfasst.

Man gewinnt aus der gegohrenen, wässrigen Lösung, der „weingaren Maische," durch Destillation den Rohspiritus und isolirt aus diesem durch Rectification und Dephlegmation in den Colonnenapparaten einen 98 bis 99procentigen Weingeist. Zur völligen Entfuselung wird der Rohspiritus durch frisch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, die das Fuselöl mechanisch zurückhält. Dem etwa 99procentigen Weingeist entzieht man das Wasser durch geglühtes Kaliumcarbonat oder Destillation mit Aetzkalk; die letzten Spuren Wasser entfernt man am sichersten durch Eintragen von metallischem Natrium und Abdestilliren vom gebildeten Natriumhydroxyd.

Der Aethylalkohol ist eine farblose, wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack, die toxisch wirkt und mit Wasser verdünnt berauscht. Der Schmelzpunkt liegt bei — 130·5°; der Siedepunkt bei 78·4°; bei 18·7° beträgt die Dampfspannung 41·1 *mm*; bei 35·5° = 105·9 *mm*; bei 49·5° = 214·7 *mm*; bei 65·4° = 444 *mm*. Das specifische Gewicht ist $D_0 = 0·8062$; $D_{15} = 0·7937$. Der Aethylalkohol ist äusserst hygroskopisch und nimmt Wasser aus der feuchten Luft rasch auf; beim Mischen mit Wasser tritt Contraction ein, indem 49·8 Volumtheile Wasser und 53·9 Volumtheile Alkohol nicht 103·7, sondern nur 100 Volumtheile bei der Mischung ergeben; dieses Contractionsmaximum entspricht annähernd einer Verbindung $C_2H_6O \cdot 3\ H_2O$.

Einen 3 Proc. übersteigenden Wassergehalt erkennt man an der Trübung, welche beim Eintropfen in Benzol entsteht; ebenso trübt sich eine Lösung von Paraffinöl in absolutem Alkohol sofort auf Zusatz von wasserhaltigem Alkohol.

Aus dem specifischen Gewichte solcher wässriger Mischungen („Weingeist"), welches man durch ein Aräometer (Alkoholometer) rasch ermitteln kann, ergibt sich sofort der Procentgehalt an wasserfreiem Alkohol.

Gewichtsproc. Alkohol	Spec. Gew. bei 20°:	Gewichtsproc. Alkohol	Spec. Gew. bei 20°:
10	0·9819	85	0·8312
20	0·9688	90	0·8180
30	0·9540	95	0·8043
40	0·9351	96	0·8016
50	0·9140	97	0·7986
60	0·8913	98	0·7956
70	0·8678	99	0·7924
80	0·8437	100	0·7894

Der Alkohol findet eine sehr ausgedehnte Anwendung als Lösungsmittel, namentlich für manche in Wasser unlösliche Substanzen, wie Kohlenwasserstoffe, Fette Harze und andere, kohlenstoffreiche Substanzen. Indem er die Albuminate coagulirt, wirkt er antiseptisch (Aufbewahrung anatomischer Präparate). Die Löslichkeit des Chlorlithiums in Alkohol ermöglicht dessen Trennung von NaCl und KCl; die Trennung

der drei alkalischen Erden von einander beruht darauf, dass $CaCl_2$ und $SrCl_2$ in Alkohol löslich, $BaCl_2$ unlöslich, ferner $Ca(NO_3)_2$ in Alkohol löslich, $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ aber unlöslich sind. Der Alkohol dient ferner zur Fabrication von Essig und essigsauren Salzen, Chloroform, Jodoform, Chloralhydrat, Aether, Knallquecksilber, Farbstoffen, Antipyrin u. s. f.

Wie der Holzgeist gibt auch der Weingeist mit manchen Salzen gut krystallisirende Verbindungen z. B. $LiCl_2 + 4\ C_2H_5(OH)$; $MgCl_2 + 6\ C_2H_5(OH)$; $CaCl_2 + 4\ C_2H_5(OH)$; $SnCl_4 + 2\ C_2H_5(OH)$; $PtCl_4 + 2\ C_2H_5(OH)$; $(AsCl_3 + C_2H_5(OH)$; $SbCl_5 + C_2H_5(OH)$.

Trägt man metallisches Natrium in absoluten Alkohol ein, so löst dasselbe sich unter starker Wärmeentwickelung und Entweichen von Wasserstoffgas auf, und beim Erkalten der gesättigten Lösung krystallisirt $C_2H_5ONa + 2C_2H_5(OH)$, welches den Alkohol bei 180° im Vacuum abgibt; als Rückstand bleibt amorphes Natriumalkoholat oder -äthylat $C_2H_5 \cdot ONa$, das durch viel Wasser unter Bildung von Natriumhydroxyd zersetzt wird. Man kennt ferner Calciumäthylat, $(C_2H_5O)_2Ca$; Zinkäthylat, $(C_2H_5O)_2Zn$, welches sich bei der Oxydation des Zinkäthyls an der Luft bildet; Aluminiumäthylat, $(C_2H_5O)_3Al$, Smp. 130° u. s. f.

Während bei diesen Körpern nur der typische Wasserstoff des Alkohols durch andere Elemente ersetzt wird, gibt es eine überaus grosse Zahl von Metamorphosen, bei denen die Hydroxylgruppe abgespalten wird und das Radical Aethyl (C_2H_5) in Verbindung mit anderen Atomen oder Atomcomplexen tritt. Die Halogenwasserstoffe geben mit Alkohol C_2H_5Cl, C_2H_5Br, C_2H_5J; diese Producte entstehen gleichfalls bei Einwirkung von PCl_5, PBr_5, PJ_3. Schwefelsäure liefert, je nach den Versuchsbedingungen, Aethylschwefelsäure $C_2H_5 \cdot SO_4H$ oder Aethyläther $(C_2H_5)_2O$; bei Zerfall der Aethylschwefelsäure für sich bildet sich schliesslich Aethylen C_2H_4.

Durch Oxydation des Aethylalkohols $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ gelangt man bei Verwendung geeigneter Reagentien und unter passenden Versuchsbedingungen zu einer Reihe von wichtigen Producten, die wie die ebengenannten an der ihnen vom System angewiesenen Stelle zu besprechen sein werden. Es sind dieses: Aethylaldehyd $CH_3 \cdot COH$, Essigsäure $CH_3 \cdot CO_2H$, Glycolsäure $CH_2(OH) \cdot CO_2H$, Glyoxylsäure $CH(OH)_2 \cdot CO_2H$, Oxalsäure $CO_2H \cdot CO_2H$, ferner Aethylenglycol $CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$, Glycolaldehyd $CHO \cdot CH_2(OH)$, Glyoxal $CHO \cdot CHO$.

Propylalkohol C_3H_8O. Die beiden von der Theorie vorhergesehenen und in Wirklichkeit existirenden isomeren Modificationen desselben sind der primäre Normalpropylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, und der secundäre Isopropylalkohol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

1. **Normalpropylalkohol** (primärer Propylalkohol, Aethylcarbinol, Propyloxydhydrat), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$. Er wurde 1853 im Fuselöl des Branntweins aus Weintrestern entdeckt, später auch im Fuselöl des Rohspiritus, woraus er sich in grösserer Menge gewinnen lässt. Synthetisch erhält man ihn vom Aethylalkohol aus durch Chlorid, Cyanid, Calciumpropionat, Propionaldehyd hindurch, indem man den Aldehyd reducirt; ferner durch Reduction des Allylalkohols $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Bei der Glyceringährung durch Spaltpilze entsteht Propylalkohol in sehr kleiner Menge.

In seinen äusseren Eigenschaften, der Beweglichkeit, dem Geruch und Geschmack gleicht der Propylalkohol dem Weingeist. Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar löst er sich nicht in einer kalten concentrirten Chlorcalciumlösung und wird auch durch Pottasche aus seiner wässrigen Lösung abgeschieden. Siedepunkt 97·4°. Specif. Gew. bei $0^0 = 0{\cdot}8177$. Ein bei 88·3° siedendes Hydrat des Propylalkohols enthält 29·4 Proc. Wasser und hat somit keine einfache Zusammensetzung: $C_3H_8O + 2{\cdot}78\ H_2O$.

Einstündiges Erhitzen mit Baryumoxyd gibt das Alkoholat $(C_3H_7O)_2Ba$, etwas weniger leicht entsteht mit Aetzkalk das Calciumpropylalkoholat $(C_3H_7O)_2Ca$. Aluminiumpropylalkoholat $(C_3H_7O)_3Al$ hat den Schmelzp. 60°.

Durch Oxydation mit Chromsäure geht der Propylalkohol successive in Propionaldehyd und Propionsäure über; complicirter verläuft die Einwirkung der Salpetersäure, welche theilweise verbrennend wirkt. Mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform; durch Brom allein eine Verbindung von Propylbromal mit Propylalkohol und daneben Propylbromid.

2. **Isopropylalkohol** (secundärer Propylalkohol, Dimethylcarbinol, Pseudopropylalkohol), $CH_3.CH(OH)\cdot CH_3$. Derselbe wurde 1862 dargestellt, nachdem die Theorie (Kolbe) seine Existenz bereits vorhergesehen hatte. Man erhält ihn durch mehrtägige Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von 1 vol. Aceton und 5 vol. Wasser. Salpetrigsaures Isopropylamin liefert beim Kochen seiner wässrigen Lösung reinen Isopropylalkohol. Derselbe entsteht auch, wenn man Schwefelsäure mit Propylen sättigt, die erhaltene Lösung verdünnt und destillirt; ferner beim Erhitzen unter Rückfluss von 1 Thl. Isopropyljodid mit 10 Thl. Wasser und einem Ueberschuss von Bleioxydhydrat.

Der Isopropylalkohol ist eine farblose, alkoholisch riechende, aber etwas an Aceton erinnernde Flüssigkeit, brennt mit fast farbloser Flamme, löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, wird aber durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden. Von einer Chlorcalciumlösung wird er in der Kälte reichlicher aufgenommen als in der Wärme. Siedepunkt 82·8°. Specif. Gew. bei $0^0 = 0{\cdot}8161$. Es sind mehrere Hydrate des Isopropylalkohols beobachtet worden: je nachdem dessen wässrige Lösung destillirt ($3\ C_3H_8O + 2\ H_2O$) oder mit verschiedenen Agentien entwässert wird. Oxydirende Agentien führen ihn in Aceton über.

Butylalkohol $C_4H_{10}O$. Derselbe existirt in 4 isomeren Modificationen, zwei primären, einer secundären und einer tertiären.

1. **Normalbutylalkohol,** (Propylcarbinol), $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$. Wird entweder durch Reduction von normalem Butyraldehyd aus Buttersäure in schwach saurer Lösung vermittelst Natriumamalgam oder bei der Glyceringährung durch Schizomyceten gebildet. Verhältnissmässig viel (9 Proc.) Normalbutylalkohol erhält man bei der Gährung des Glycerins, unter Zusatz von Kaliumphosphat, Ammoniumtartrat und Calciumcarbonat, durch die Bacterien, welche sich in einer gährenden Lösung von Ammoniumtartrat entwickeln.

Normalbutylalkohol bildet eine Flüssigkeit von eigenthümlichem, schwach zum Husten reizenden Geruch, die sich im 12fachen Gewichte Wasser löst. Siedepunkt 117·5°. Specif. Gew. bei $0^0 = 0{\cdot}8239$.

Gibt bei der Oxydation normale Buttersäure; woraus, wie auch aus der synthetischen Darstellung, man die Formel des Alkohols ableitet.

2. **Secundärer Butylalkohol** (Methyläthylcarbinol, Butylenhydrat), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

Das Jodid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$ dieses Alkohols entsteht bei der Destillation von Erythrit mit Jodwasserstoffsäure; man behandelt das Jodid mit Silberacetat und verseift den gebildeten Ester mit einem Alkali. Dasselbe Jodid entsteht auch bei der Vereinigung von Butylen $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, mit HJ. Zur Darstellung kann man ferner Aldehyd mit Zinkäthyl vereinigen und das gebildete $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot Zn \cdot C_2H_5$ durch Wasser zerlegen.

Der secundäre Butylalkohol bildet eine intensiv riechende, bei 99° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 0° = 0·8270. Bei der Oxydation geht der secundäre Butylalkohol in Methyläthylketon $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ über. Auf 250° erhitzt, zerfällt er in Butylen und Wasser.

3. **Isobutylalkohol**, primär (Isopropylcarbinol, Gährungsbutylalkohol), $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Wurde seit 1852 in verschiedenen Fuselölen aufgefunden und ist namentlich im Kartoffelfuselöl enthalten. Durch Rectification in geeigneten Apparaten lässt er sich hieraus abscheiden; ein vollkommen reines Präparat erhält man am leichtesten, wenn man das Jodid darstellt, dieses durch fractionirte Destillation isolirt und hernach wieder verseift.

Der Isobutylalkohol bildet eine eigenthümlich, aber nicht angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich bei 18° in 10·5 Theilen Wasser löst. Siedepunkt 108·4°. Specif. Gew. bei 0° = 0·8168.

Er gibt bei der Oxydation Isobuttersäure, die indessen weniger beständig als die normale Modification ist und leicht weiter in Aceton, Kohlensäure etc. gespalten wird. Beim starken Erhitzen, besonders mit Chlorzink, zerfällt der Isobutylalkohol in Isobutylen und Wasser.

4. **Trimethylcarbinol**, (Tertiärer Butylalkohol), $(CH_3)_3C(OH)$. Die Synthese vermittelst 1 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Zinkmethyl ist unter den allgemeinen Bildungsweisen der Alkohole (S. 101) angeführt. Zur Darstellung nimmt man Isobutylen unter Kühlung durch Schwefelsäure (3 Th. mit 1 Th. Wasser) auf und destillirt mit Wasser.

$$(CH_3)_2C(SO_4H) \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_3 \cdot C(OH) + SO_4H_2.$$

Ebenso verbindet sich Isobutylen mit HJ zu tertiärem Butyljodid $(CH_3)_3 \cdot CJ$, welches durch Wasser schon in der Kälte angegriffen wird.

Trimethylcarbinol bildet rhombische Tafeln, deren Geruch an Campher erinnert. Schmelzp. 25°; Siedepunkt 82·9°. Specif. Gew. des verflüssigten Alkohols bei 26° = 0·7802. Mit Wasser bildet er ein flüssiges bei 80° siedendes Hydrat $2\,C_4H_{10}O \cdot H_2O$.

Amylalkohole $C_5H_{12}O$. Alle theoretisch vorgesehenen 8 Modificationen sind bekannt.

1. Normalamylalkohol, primär, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2(OH)$. Ist aus Normalvaleraldehyd und aus normalem Pentan (durch das Amylchlorid $C_5H_{11}Cl$ hindurch) dargestellt worden. In Wasser sehr schwer löslich, erinnert durch den Geruch an Fuselöl. Siedepunkt 137°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8295.

2. Isoamylalkohol (Isobutylcarbinol). $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$. Hauptbestandtheil des Fuselöls, ist schon seit 1785 bekannt. Synthetisch aus Isobutylalkohol erhältlich. Bei der Reduction des Isovaleraldehyds. Eigenthümlich riechende, stark zum Husten reizende giftige Flüssigkeit; bei 16·5° in 39 Th. Wasser löslich. Sdp. 131·6°. Spec. Gew. = 0·8248. Erstarrt bei — 134°. Isoamylalkohol lässt sich durch Chloroform aus schwachem Weingeist (12—15 Proc.) ausschütteln, dann aus dem Chloroform wieder in Wasser aufnehmen und durch Oxydation mit Chromgemisch in Isovaleriansäure (mit Wasserdampf flüchtig) überführen.

3. Activer Amylalkohol (Secundärbutylcarbinol), $CH_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2(OH)$, linksdrehend. Derselbe ist zugleich mit dem vorigen im rohen Gährungsamylalkohol zu etwa 13 Proc. enthalten. Führt man dieses Gemisch in Amylschwefelsäuren über und stellt deren Barytsalze dar, dann erhält man bei der Umkrystallisation zuerst ein schwerer lösliches Salz, dessen Säure beim Kochen mit Wasser reines Isobutylcarbinol (s. o.) regenerirt, während aus dem leichter löslichen Barytsalze sich activer Amylalkohol gewinnen lässt. — Man kann auch in das Gemenge der beiden Alkohole Chlorwasserstoff einleiten, wobei der active Amylalkohol nur schwierig ätherificirt wird. Er siedet bei 128°. Eine stereoisomere, rechtsdrehende Modification, Sdp. 128°, ist gleichfalls bekannt. Der synthetische Alkohol von dieser Constitution, Sdp. 129·5, enthält gleich viel von der Links- und Rechtsmodification; da deren entgegengesetzte gleich grosse Drehungen sich aufheben, ist er inactiv.

4. Methylnormalpropylcarbinol, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Durch Reduction des Methylpropylketons oder Verseifung des secundären Normalamylchlorids. Sdp. 118·5°, $D_0 = 0·8239$. Optisch inactiv, aber spaltbar.

5. Diäthylcarbinol, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Aus Ameisensäureester und Zinkäthyl oder Aethyljodid und Zink. Sdp. 116·5°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8315.

6. Methylisopropylcarbinol, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. Durch Reduction von Methylisopropylketon oder aus Chloracetylchlorid $CH_2Cl\cdot COCl$ und Zinkmethyl. Sdp 112·5°. Specif. Gew. bei 0° = 0·8330. Bisher noch nicht gespalten.

7. Dimethyläthylcarbinol, $(CH_3)_2C(OH)C_2H_5$. Aus Propionylchlorid $CH_3\cdot CH_2\cdot COCl$ und Zinkmethyl. Aus 1 Th. Fuselölamylen $(CH_3)_2C{:}\,CH\cdot CH_3$ und 2 Thln. conc. Schwefelsäure bei 0°. Smp 12°. Sdp. 102·5°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8280.

8. Tertiärbutylcarbinol, $(CH_3)_3C\cdot CH_2(OH)$. Zur Darstellung dieses Alkohols reducirt man eine Mischung von Trimethylacetylchlorid und Trimethylessigsäure durch Natriumamalgam. Optisch inactive Krystallmasse. Smp. 50°. Sdp. 112—113°.

Hexylalkohole, $C_6H_{14}O$. Von den 17 in diesem Falle theoretisch möglichen Formen hat man bis jetzt nur etwas über die Häifte dargestellt. Von diesen mögen die folgenden erwähnt werden.

1. **Normalhexylalkohol,** $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH_2(OH)$. Findet sich als Essig- und Buttersäureester zugleich mit Acetylverbindungen im Oele von Heracleum giganteum u. s. f. Künstlich lässt er sich durch Reduction von Capronaldehyd, sowie durch Destilliren von Hexylaminnitrit mit Wasser gewinnen. Siedepunkt 157·5°. Spec. Gew. bei 0°=0.8333.

2. Methylbutylcarbinol, $CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CH(OH)\ CH_3$. Das Jodid dieses secundären Alkohols wird bei der Destillation von Mannit oder Dulcit mit Jodwasserstoff, unter Zusatz von rothem Phosphor, erhalten. Der Alkohol siedet bei 136° und hat bei 0° das spec. Gew. 0·8327.

3. Methyltertiärbutylcarbinol (Pinakolinalkohol), $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Pinakolin und bildet seidenglänzende bei 4° schmelzende und campherähnlich riechende Nadeln. Sdp. 120°. Specif. Gew. bei 0° = 0·8347.

Die Zahl der möglichen Isomerieen für die Alkohole wächst nach oben in gleichem Maasse, als diejenige der wirklich erhaltenen Modificationen abnimmt. Nur die durch ihr praktisches Interesse oder ihre genetischen Beziehungen wichtigeren mögen zur weiteren Charakteristik der homologen Reihe einzeln hier genannt werden.

Heptylalkohol, normaler (Oenanthylalkohol), $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot OH$. Die einzige brauchbare Darstellungsweise dieses Alkohols beruht auf der Reduction des Oenanthols $C_7H_{14}O$, eines Aldehyds, der aus Ricinusöl durch die Vacuumdestillation in jedem beliebigen Maassstabe erhalten werden kann. Man reducirt denselben entweder mit Natriumamalgam oder bequemer und billiger vermittelst Zinkstaub. Hierzu löst man den Aldehyd im 10-fachen Gewichte Eisessig, trägt 4—5 Theile Zinkstaub in grösseren Zwischenräumen ein und erwärmt — nachdem man unter öfterem Umschütteln einige Stunden leicht vorgewärmt hat — während etwa 3 Tagen zum gelinden Sieden der Mischung. Schliesslich giesst man die erkaltete saure Lösung vom Zinksalzkuchen ab und fällt durch Wasser den Essigsäureheptylester aus. Nach dem Rectificieren wird derselbe durch Kalilauge verseift und der abgeschiedene Heptylalkohol zur völligen Reinigung im luftverdünnten Raume destillirt. Sdp. 175·5°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8342.

Octylalkohol, normaler, $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2(OH)$. Als Essigester findet sich derselbe im Oele von Heracleum spondylium und giganteum. Oelige Flüssigkeit von süsslich fettigem Geruch. Siedepunkt 195·5°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8375.

Methylhexylcarbinol (Secundärer Octylalkohol). $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Entsteht beim Erwärmen von Ricinolsäure mit überschüssigem Natron- oder Kalihydrat auf etwa 200°. Je nach Umständen scheinen indessen hierbei auch noch andere Producte, wie Methylhexylketon, Oenanthol und Oenanthylalkohol zu entstehen. Der secundäre Octylalkohol siedet bei 179·5° Spec. Gew. bei 15° = 0·8230. Gibt bei der Oxydation zunächst Methylhexylketon, hierauf Essigsäure und Capronsäure.

Nonylalkohol normaler, $CH_3 \cdot (CH_2)_7 CH_2(OH)$. Der bei der trockenen Destillation von Baryumnonylat (aus Undecylensäure) mit Baryumformiat erhaltene Rohaldehyd wird vermittelst Zinkstaub und Eisessig reducirt. Aus dem hierbei entstehenden Nonylacetat gewinnt man den Alkohol durch Verseifung. Smp. — 5°. Sdp. 213·5°; unter 15 *mm* 107·5°. Spec. Gew.. bei 0° = 0·8415.

Decylalkohol, normaler, $CH_3 \cdot (CH_2)_8 CH_2(OH)$. Durch Reduction des Aldehyds aus Caprinsäure. Dickflüssiges, stark lichtbrechendes, intensiv süsslich riechendes Liquidum von unangenehmem Nachgeschmack. Erstarrt bei der Abkühlung leicht zu glasglänzenden, rektangulären Tafeln, die bei + 7° schmelzen. Sdp. 231°; unter 15 *mm* 119° (Spec. Gew. siehe d. Tab.)

Dodecylalkohol, normaler, $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_2(OH)$. Aus Laurinaldehyd. Smp. 24°. Sdp. 143·5° unter 15 *mm*.

Tetradecylalkohol, normaler $CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CH_2(OH)$. Aus Myristinaldehyd. Smp. 38°. Sdp. 167° unter 15 *mm*.

Hexadecylalkohol, normaler, $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2(OH)$. Hauptbestandtheil des „Cetylalkohols" aus Wallrath. Künstlich durch Reduction des Palmitinaldehyds aus Palmitinsäure, Smp. 49·5°. Sdp. 189·5° unter 15 *mm*.

Octadecylalkohol, normaler. $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH_2(OH)$. Neben dem vorigen im rohen „Cetylalkohol". Durch Reduction von Stearinaldehyd künstlich darstellbar. Aus Alkohol krystallisirt grosse, silberglänzende Blätter. Smp. 59°. Sdp. 210·5° unter 15 *mm*.

Cerylalkohol, $C_{27}H_{56}O$. Findet sich namentlich im chinesischen Wachs als Cerotinsäureester. Smp. 79°.

Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$. Die beim Auskochen des Wachses mit Alkohol zurückbleibende Masse ist Myricylpalmitat. Schmelzpunkt des aus Aether krystallisirten freien Myricylalkohols 85°.

Aether (Alkylaether) $C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot C_mH_{2m+1}$.

Als Aether der gewöhnlichen Alkohole bezeichnet man eine Classe von sehr beständigen neutralen Substanzen, die sich aus je zwei Alkoholmolecülen unter Wasseraustritt bilden. Die Aether sind somit gewissermaassen Alkoholanhydride; oder, wenn man die Alkohole

$C_nH_{2n+1}\cdot OH$ als Oxydhydrate der Radicale C_nH_{2n+1}, der Alkyle betrachtet, dann erscheinen die Aether $C_nH_{2n+1}.O\cdot C_mH_{2m+1}$ als Oxyde derselben Radicale.

$$\begin{matrix}Na\cdot\\Na\cdot\end{matrix}\Big|\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}Na\cdot\\Na\cdot\end{matrix}O + \begin{matrix}H\cdot\\H\cdot\end{matrix}O; \qquad \begin{matrix}CH_3\cdot\\CH_3\cdot\end{matrix}\Big|\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\cdot\\CH_3\cdot\end{matrix}O + \begin{matrix}H\cdot\\H\cdot\end{matrix}O.$$

Nur für primäre und secundäre, dagegen nicht für tertiäre Alkohole kennt man Aether; solche mit zwei gleich zusammengesetzten Alkoholradicalen (wo n = m), wie $(CH_3)_2O$ oder $(C_2H_5)_2O$, werden „einfache," solche mit zwei verschiedenen Radicalen, wie $(CH_3)O(C_2H_5)$, werden „gemischte Aether" genannt. Im Uebrigen hängt die Anzahl der Isomerieen ganz von derjenigen der im Einzelfalle existirenden Alkoholradicale ab.

Die Aetherbildung vollzieht sich beim Erhitzen von Alkoholen mit Schwefelsäure nach Williamson (vgl. S. 44) in zwei Phasen, z. B.:
1. $C_2H_5\cdot OH + SO_4H_2 = C_2H_5\cdot SO_4H$ (Aethylschwefelsäure) $+ HOH$;
2. $C_2H_5\cdot OH + C_2H_5\cdot SO_4H = C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5$ (Aethyläther) $+ SO_4H_2$.
Da die in Wirkung tretende Schwefelsäure regenerirt wird, so kann man mit einer kleinen Säuremenge ein grösseres Quantum Alkohol ätherificiren. Die Verdünnung der Schwefelsäure sowie die Bildung von SO_2 durch Nebenreactionen setzen der Operation indessen verhältnissmässig rasch eine Grenze. Ungleich leistungsfähiger als Schwefelsäure sind die sehr beständigen „Sulfosäuren". (Näheres s. B. **26**, 2829.) So lässt sich beispielsweise der Aethyläther auch im Grossen, mit Hülfe von Benzolsulfosäure darstellen, indem als Zwischenproduct Benzolsulfosäureäthylester $C_6H_5\cdot SO_2\cdot OC_2H_5$ entsteht:

1. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot OH + C_2H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot SO_2\cdot OC_2H_5 + HOH$;
2. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot OC_2H_5 + C_2H_5\cdot OH = C_6H_5\cdot SO_2\cdot OH + C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5$.

Mit Hülfe der Sulfosäuren kann man auch complicirten Aether, z. B. den Diisoamyläther $C_5H_{11}\cdot O\cdot C_5H_{11}$ in jedem Maassstabe darstellen, was mit Schwefelsäure nicht möglich ist.

Aehnlich den genannten wirken auch andere Säuren, wie HCl, indem z. B. aus Aethylalkohol sich Aethylchlorid bildet, das sich dann (unter Druck bei höherer Temperatur) mit $C_2H_5\cdot OH$ condensirt.

Aether, besonders gemischte, lassen sich ferner durch Wechselwirkung von Alkoholaten und Halogensubstitutionsproducten darstellen: $CH_3\cdot O\cdot Na + C_2H_5J = CH_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (Methyläthyläther) $+ NaJ$. Um die Aether wieder in ihre Componenten zu spalten, muss man mit Wasser oder besser mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck auf 150° erhitzen.

Methyläther, $CH_3\cdot O\cdot CH_3$, wird aus einer Mischung von Methylalkohol (1·3 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), ebenso beim Durchfliessenlassen von Methylalkohol durch Sulfosäuren, bei 140° als Gas entwickelt und durch Einleiten in concentrirte Schwefelsäure, die ihr 600-faches Volum löst, condensirt. Lässt man zu dieser Lösung etwa das gleiche Volum Wasser langsam zufliessen, so wird der Methyläther wieder entbunden als Gas, welches sich bei etwa — 23° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Chlor wirkt, wie auf die Aether überhaupt, substituirend.

Aethyläther (**Aether**, Schwefeläther), $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. Wird seit dem 16. Jahrhundert aus Alkohol mit Schwefelsäure gewonnen, neuerdings auch mit Hülfe von Sulfosäuren; die Moleculargrösse stellte Gerhardt 1842 fest und den Bildungsmechanismus klärten Williamson und Chancel auf. Zur Darstellung vermischt man unter Kühlung 9 Th. conc. SO_4H_2 mit 5 Th. 90procentigen Alkohols, erhitzt die Mischung in einem Destillationsapparat auf 140—145°, indem man Alkohol im Maasse wie der Aether abdestillirt nachfliessen lässt. Das Destillat wird zur Beseitigung von SO_2 mit Kalkmilch geschüttelt und rectificirt. Wasser und Alkohol entfernt man durch Schütteln mit $CaCl_2$; die allerletzten Spuren durch Destillation über Natrium. Aethyläther von grosser Reinheit erhält man, wenn man Alkohol durch Benzolsulfosäure bei 140° durchgehen lässt.

Der Aethyläther bildet eine leicht bewegliche, sehr flüchtige, stark ätherisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 35°. Smp. — 117·4°. $D_0 = 0{\cdot}7360$; $D_{17{\cdot}5} = 0.7185$. 1 Th. Aether löst sich bei 17° in 12 Th. Wasser, und umgekehrt nehmen 100 Th. Aether etwa 2 Th. Wasser auf. Einen Wassergehalt erkennt man durch die beim Schütteln mit dem gleichen Volumen CS_2 eintretende Trübung. Die Dämpfe sind schwerer als Luft mit welcher sie leicht explosive und sehr feuergefährliche Gemenge bilden. Beim Einathmen bewirkt Aetherdampf Gefühllosigkeit.

Für zahlreiche organische Präparate dient der Aether als ausgezeichnetes Lösungsmittel und ist als solches neben Wasser und Alkohol von grosser Bedeutung. Auch J, Br, Fe_2Cl_6, $PtCl_4$, CrO_3 werden reichlich von ihm gelöst. Mit manchen Salzen, besonders mit Chloriden und Bromiden bildet der Aether gut krystallisirende Verbindungen z. B. $BeCl_2 \cdot 2\ C_4H_{10}O$, grosse Prismen; $3\ PCl_5 \cdot 2\ C_4H_{10}O$, Blättchen; $SbBr_3 \cdot C_4H_{10}O$ u. s. w.

Chlor wirkt sehr heftig substituirend ein; man erhält Monochloräther, $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Flüssigkeit, Sdp. 98°; den Dichloräther, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Sdp. 140° u. s. f.; die zweite Aethylgruppe wird erst unter dem directen Einflusse des Sonnenlichts chlorirt und es entsteht zuletzt der Perchloräther, $C_2Cl_5 \cdot O \cdot C_2Cl_5$, Smp. 69°, der in der Wärme in C_2Cl_6 und $CCl_3 \cdot COCl$ zerfällt.

Methyläthyläther, $CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. Aus $CH_3 \cdot O \cdot Na$ und JC_2H_5 oder $C_2H_5 \cdot O \cdot Na$ und JCH_3. Sdp. 11°. — Die gemischten Aether zeigen in Folge der Vereinigung verschiedener Alkoholradicale zahlreiche Isomerien; mit dem Aethyläther isomer ist z. B. der Methylpropyläther $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Sdp. 37°. Gewöhnlich ergibt sich die Constitution solcher metamerer Verbindungen schon aus ihrer Bildungsweise; auch aus dem Zerfall eines Aethers bei Einwirkung von HJ kann man einen Schluss auf die Natur der Alkoholradicale ziehen; man hat z. B. $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + HJ = CH_3J + HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

n-Propyläther, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_3$. Aus Propylalkohol. Sehr angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 90°; $D_{21} = 0{\cdot}7445$. n-Butyläther, $C_4H_9 \cdot O \cdot C_4H_9$, Sdp. 141°, $D_{20} = 0{,}7685$, Isobutyläther, $i\text{-}C_4H_9 \cdot O \cdot C_4H_9$, Sdp. 122.5; $D_{15} = 0{,}7616$. **Isoamyläther**, $i\text{-}C_5H_{11} \cdot O \cdot C_5H_{11}$, angenehm riechendes Liquidum vom Sdp. 173°. $D_{15} = 0{,}7807$. Der Amyläther ist ein gutes Lösungsmittel für viele hochmoleculare Substanzen, wie Paraffin, Wachs, Wollfett, neutrale aromatische Verbindungen u. s. w. Methylamyläther, $C_5H_{11} \cdot O \cdot CH_3$, Sdp. 92°; Aethylamyläther, $C_5H_{11} \cdot O \cdot C_2H_5$, siedet bei 112°. Zahlreiche Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der einfacheren Aether wurden durch die directe Substitution dargestellt, z. B. Perchlor-

äther, $(C_2Cl_5)_2O$, Smp. 69°; zerfällt beim Sieden in C_2Cl_6 und $CCl_3 \cdot COCl$. Ueber eine Darstellungsweise solcher Körper vgl. B. 27, R. 669.

Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-1} \cdot OH$.

Von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe leiten sich die ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n-1} \cdot OH$ theoretisch durch Ersatz eines H-atoms durch die Hydroxylgruppe ab; zur Gewinnung der bisher bekannten wenigen Glieder dieser Reihe dienen indessen anderweitige Methoden, die in den einzelnen Fällen nachstehend erwähnt sind. Ausser den gewöhnlichen Eigenschaften der Alkohole zeigen der Allylalkohol und seine Homologen noch die Fähigkeit der ungesättigten Verbindungen, Wasserstoff, Chlor, Brom und andere Elemente durch directe Addition aufzunehmen. Bei der Oxydation (mit $KMnO_4$) liefern die primären und secundären Alkohole zu einem Theile demgemäss Aldehyde und Ketone, zum grösseren Theil aber fixiren sie, wie die Olefine selbst, 2 Hydroxyle und gehen in das zugehörige Glycerin über.

1. **Vinylalkohol**, $CH_2 : CH(OH)$ ist sehr unbeständig, so dass in zahlreichen Fällen statt seiner der isomere Aldehyd $CH_3 \cdot COH$ erhalten worden ist. Nach neueren Beobachtungen (B. 22, 2879) scheint indessen der Vinylalkohol als ständiger Begleiter des Aethyläthers aufzutreten, aus dem er bei der Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu entstehen scheint:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{matrix} : O + O_2 = \begin{matrix} CH_2 : CH(OH) \\ CH_2 : CH(OH) \end{matrix} + \begin{matrix} H \cdot O \\ H \cdot \dot{O}. \end{matrix}$$

Aus dem Aether wird der Vinylalkohol durch wiederholtes Schütteln mit Wasser abgeschieden; ferner durch eine alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung, durch Behandeln mit Brom, durch Phenylhydrazin; er wird vollständig zersetzt durch Kaliumhydroxyd. Quecksilberlösung gibt eine weisse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindung $CH_2 : CH \cdot OHg \cdot OHg \cdot HgCl_2$.

Divinyläther, $CH_2 : CH \cdot O \cdot CH : CH_2$, ätherähnlich riechende Flüssigkeit; Sdp. 39°.

Vinyläthyläther, $C_2H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$, aus Jodäthyläther $C_2H_4J \cdot O \cdot C_2H_5$; Sdp. 35·5°

2. **Allylalkohol**, $C_3H_6O = CH_2 : CH \cdot CH_2(OH)$. Aus Acroleïn $CH_2 : CH \cdot COH$ mit Zink und Salzsäure; aus α-Dichlorhydrin $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2(OH)$ mit Natriumamalgam oder Natrium. — Zur Darstellung erhitzt man 4 Th. Glycerin mit 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure (1 Proc. NH_4Cl zusetzen, wegen des Alkaligehalts der letzteren) allmählich bis auf 260°. Das von 190—260° Uebergehende wird fractionirt, mit Kalihydrat erwärmt, rectificirt und durch Aetzbaryt getrocknet. Bei dieser Darstellung entsteht aus der Oxalsäure zunächst Ameisensäure, die mit dem Glycerin ein Monoformiat bildet, und dieser Ester zerfällt in Allylalkohol, CO_2 und H_2O:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot COH = CH_2 : CH \cdot CH_2(OH) + CO_2 + H_2O.$$

Der Allylalkohol bildet eine farblose, scharf riechende Flüssigkeit. Sdp. 96·5°; $D_0 = 0{\cdot}8706$. Bei sehr starker Abkühlung erstarrt er krystallinisch. Er brennt mit leuchtender Flamme. Mit Wasser ist er mischbar. Er verbindet sich direct mit Cl_2, Br_2, ClOH u. s. f.

Bei der Oxydation mit MnO_4K geht der Allylalkohol zum Theil in den zugehörigen Aldehyd, das Acroleïn, über, zum Theil gibt er unter Fixirung von 2 OH Glycerin $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$.

Monosubstituirte Allylalkohole kennt man in zwei Modificationen, z. B. 1. α-Bromallylalkohol, $CH_2:CBr\cdot CH(OH)$, aus α-Dibrompropylen $CH_2:CBr\cdot CH_2Br$ und 3 vol. Wasser bei 130°. Sdp. 152°. 2. β-Bromallylalkohol, $CHBr:CH\cdot CH_2(OH)$, Sdp. 156°. Beide Isomere geben mit Kalilauge Propargylalkohol (s. u.).

Alkohole C_4H_8O. Crotonylalkohol (Crotylalkohol), $CH_3CH:CH\cdot CH_2(OH)$ bildet sich neben Butylaldehyd und Butylalkohol bei der Reduction von Crotonaldehyd oder Butylchlorid mit Eisenfeile und Essigsäure. Sdp. 120°. Addirt Br_2. Isomer damit ist das Isopropenylcarbinol, $CH_2:C(CH_3)\cdot CH_2(OH)$, Sdp. 113°.

Alkohole $C_5H_{10}O$. Tiglylalkohol, $CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2(OH)$, aus Tiglinaldehyd ist isomer mit dem Aethylvinylcarbinol, $CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$, Sdp. 114—114·5°, aus Acrolein und Zinkäthyl beim Zerlegen der nach einiger Zeit entstandenen Verbindung mit Wasser. Methylallylalkohol, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)(OH)$, Sdp. 115—116°, durch Zink aus einem Gemenge von Allyljodid und Aethylaldehyd.

Alkohole $C_6H_{12}O$. Alkohole dieser Formel wurden mehrfach erhalten z. B.: Dimethylallylcarbinol, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2(OH)$. Ein Gemisch gleicher Molecüle Aceton und Allyljodid wird äusserst langsam bei 0° zu granulirtem Zink zugesetzt, nach 2 Tagen Wasser hinzugefügt und destillirt. Campherähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. 119·5°. $D_0 = 0{\cdot}8438$.

Andere höhere Alkohole dieser Reihe werden als campherartig riechende Flüssigkeiten besonders leicht durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Aldehyde und Acetone erhalten. Vgl. auch B. **27**, 2434 u. R. 511.

Alkohole $C_nH_{2n-3}\cdot OH$.

Entsprechend der Bildung des Acetylens CH ⋮ CH aus Bromäthylen $CH_2:CHBr$, sowie auch des Allylens $CH_3\cdot C \vdots CH$ aus Brompropylen $CH_3\cdot CH:CHBr$ erhält man aus α-und β-Bromallylalkohol $C_3H_4Br\cdot OH$ durch Erwärmen mit Kalihydrat und wenig Wasser einen ungesättigten Alkohol mit dreifacher Bindung, den

Propargylalkohol, $C_3H_3\cdot OH = CH \vdots C\cdot CH_2(OH)$. Derselbe bildet eine angenehm riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, Sdp. 114—115°, $D_{19} = 0{\cdot}984$. Als acetylenartige Verbindung gibt der Propargylalkohol mit alkoholischer Silberlösung einen weissen Niederschlag, und mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-lösung einen gelben Niederschlag, beide beim Erhitzen explodirend.

Propargylacetat, $C_3H_3\cdot O\cdot C_2H_3O$, aus dem Alkohol und Acetylchlorid. Sdp. 125°. Propargyläthyläther, $C_3H_3\cdot O\cdot C_2H_5$, entsteht bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Tribromhydrin, sowie aus einigen zweifach gechlorten oder gebromten Propylen. Scharf riechendes Liquidum. Sdp. 80°. $D_{20} = 0{\cdot}8326$. Propargylchlorid, $CH \vdots C\cdot CH_2Cl$, Sdp. 65°, entsteht aus dem Alkohol mit PCl_5; mit PBr_3 bildet sich das Propargylbromid, $CH \vdots C\cdot CH_2Br$, Sdp. 88—90°, das mit Brom zunächst Propargyltribromid, $CHBr:CBr\cdot CH_2Br$, und sodann Pentabromid, $CHBr_2\cdot CBr_2\cdot CH_2Br$, als ölförmige Additionsproducte liefert; das Bromid geht vermittelst NaJ in Propargyljodid, $CH \vdots C\cdot CH_2J$, Sdp. 115°, über.

Ihrer Zusammensetzung aber nicht ihrer Constitution nach gehören zur Reihe des Propargylalkohols secundäre und tertiäre Alkohole mit zwei Doppelbindungen, z. B. Diallylcarbinol, $(CH_2:CH\cdot CH_2)_2CH(OH)$, aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid und Zink, Sdp. 151°; Methyldiallylcarbinol, $(CH_2:CH\cdot CH_2)_2C(CH_3)(OH)$, Sdp. 158°; Aethyldiallylcarbinol, $(CH_2:CH\cdot CH_2)_2C(C_2H_5)(OH)$, Sdp. 175°.

Die meisten Glieder der „Terpengruppe“ enthalten nach den jetzt herrschenden Ansichten geschlossene Kohlenstoffringe; es hat sich

jedoch neuerdings herausgestellt, dass andere Vertreter derselben Gruppe eine offene Kohlenstoffkette, oder, nach der bereits in der I. Aufl. dieses Lehrbuchs vertretenen Ansicht, „offene Ringe“ enthalten. Diese letzteren Verbindungen haben daher einerseits vollständig den Character der ungesättigten aliphatischen Substanzen, gehen aber andererseits mit der grössten Leichtigkeit in geschlossene Ringsysteme der aromatischen Gruppe über. Hierher gehören sowohl Kohlenwasserstoffe, Myrcen und Anhydrogeraniol, $C_{10}H_{16}$ (S. 87) wie auch sauerstoffhaltige Substanzen, worunter namentlich zwei Alkohole mit 2 Aethylenbindungen, Linalool und Geraniol, $C_{10}H_{17}\cdot OH$, zu nennen sind.

Linalool, $CH_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH:CH_2$. Im Linaloeöl von Morin aufgefunden und von Semmler 1891 als aliphatischer Terpenalkohol charakterisirt; sehr verbreitet, u. aa. im Bergamottöl, Lavendelöl, Limettöl theils in freiem Zustande, theils in der Form von leicht verseifbaren Fettsäureestern auftretend. Sdp. 199° (und 90° unter 15 *mm*); $D_{15} = 0{,}872$; linksdrehend. Ein rechtsdrehender Alkohol von gleichem Verhalten wurde im Corianderöl gefunden. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Verschiebung der Doppelbindungen die Acetylverbindung des isomeren inactiven Geraniols. Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Linalool in den Aldehyd des Geraniols, das Geranial, über; successive Behandlung mit MnO_4K und Chromsäure spaltet sehr glatt in Aceton, Laevulinsäure und Oxalsäure, woraus obige Formel folgt (B. **28**, 2126.). Bemerkenswerth ist die Umwandlung des Linalools durch wasserabspaltende Reagentien in Terpinen und Dipenten; Schütteln mit 5procentiger Schwefelsäure gibt Terpinhydrat.

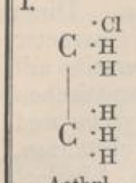
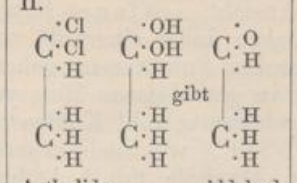
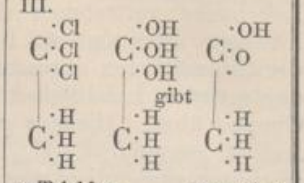
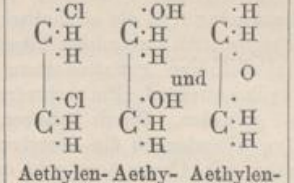
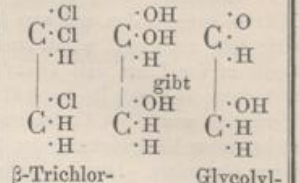
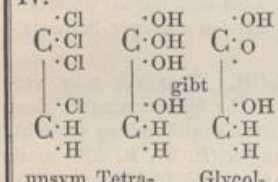
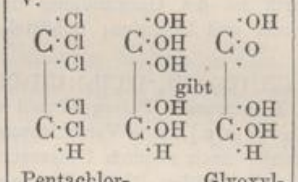
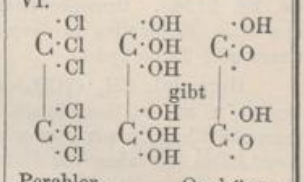
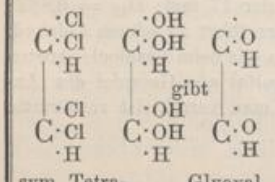
Geraniol, $CH_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2OH$. Ebenfalls sehr verbreitet, u. aa. im Geraniumöl. Palmarosaöl, Pelargoniumöl u. s. f.; bisweilen neben dem isomeren Linalool, aus dem er auch (s. o.) durch Verschiebung der Doppelbindung entsteht. Vor Allem ist aber das Geraniol nach neueren Untersuchungen (B. **27**, R. 270) auch ein Hauptbestandtheil des Rosenöls (früher Rhodinol genannt, bis die Identität mit Geraniol erwiesen wurde). Zur Reinigung des Geraniols benutzt man seine Verbindung mit Chlorcalcium. Geraniol siedet bei 229° (und bei 120·5° unter 17 *mm*; $D_{15} = 0{,}882$; optisch inactiv. Die Oxydation des Geraniols mit Chromsäure führt zu seinem Aldehyd, dem Geranial (s. d.); seine oxydirende Spaltung ergibt, genau wie beim Linalool: Aceton Laevulinsäure und Oxalsäure. Während man mit Kaliumbisulfat aus Geraniol das Anhydrogeraniol, ein Terpen mit offenem Ring, erhält, gelangt man vermittelst verdünnter Schwefelsäure zu geschlossenen Terpenen.

Aldehyde $C_nH_{2n+1}\cdot COH$.

Die nachfolgende Tabelle gibt ein Bild vom Zusammenhange des Aethylalkohols mit seinen, schon oben (S. 106) genannten wichtigsten Oxydationsproducten. Entsprechende Derivate leiten sich auch von den Homologen des Aethylalkohols ab. Zur Erklärung mögen einige Bemerkungen dienen.

Entzündet man Aethan C_2H_6 oder Aethylalkohol $C_2H_5\cdot OH$ an der Luft, so bilden sich als Endproducte der Verbrennung CO_2 und H_2O; dazwischen liegt indessen noch eine ganze Reihe von intermediären Oxydationsproducten, die auf anderen Wegen isolirt werden können — sowohl aus dem Alkohol durch gemässigte Oxydation, als auch aus den Halogenderivaten des Aethans bei Zersetzung vermittelst Wasser oder Alkalien u. a. Wie schon den Alkohol selbst, kann man diese

Hydroxylsubstitutionsproducte des Aethans.

<table>
<tr>
<td>I.
 
Aethyl-chlorid Aethyl-alkohol</td>
<td>II.
 
Aethyliden-chlorid Aldehyd</td>
<td>III.
 
α-Trichlor-äthan Essigsäure</td>
</tr>
<tr>
<td>Keine Isomerie</td>
<td> 
Aethylen-chlorid Aethy-lenglycol Aethylen-oxyd</td>
<td> 
β-Trichlor-äthan Glycolyl-aldehyd</td>
</tr>
<tr>
<td>IV.
 
unsym. Tetra-chloräthan Glycol-säure</td>
<td>V.
 
Pentachlor-äthan Glyoxyl-säure</td>
<td>VI.
 
Perchlor-äthan Oxalsäure</td>
</tr>
<tr>
<td> 
sym. Tetra-chloräthan Glyoxal</td>
<td>Keine Isomerie</td>
<td>Keine Isomerie</td>
</tr>
</table>

sämmtlichen Substanzen als Hydroxylsubstitutionsproducte des Aethans auffassen, von denen einige allerdings durchaus unbeständig sind und unter den gewöhnlichen Bedingungen sofort Wasser abspalten, indem derart die Gruppe $* C \cdot \begin{matrix} H \\ OH \\ OH \end{matrix}$ in die „Aldehydgruppe“ $* C \begin{matrix} H \\ :O \end{matrix}$, und die Gruppe $* C \cdot \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$ in die „Carboxylgruppe“ $* C \begin{matrix} OH \\ :O \end{matrix}$ übergeht.

Es lässt sich unter diesen Gesichtspunkten der Zusammenhang zwischen einer Anzahl wichtiger Substanzen, welche zugleich als typische Repräsentanten von hervorragenden Körperclassen gelten können, tabellarisch

Uebersicht über einige Aldehyde $C_nH_{2n}O = C\,H_{2n+1}\cdot COH$.

Benennung	$C_nH_{2n+1}\cdot COH$	Schmelzpunkt	Spec. Gewicht	Siedepunkt
Formaldehyd	HCOH		$D_{21}=0{\cdot}8153$	$-21°$
Acetaldehyd	$CH_3\cdot COH$		$D_0=0{\cdot}801$	$+20{\cdot}8°$
Propylaldehyd	$CH_3\cdot CH_2\cdot COH$		$D_0=0{\cdot}832$	$50°$
Normalbutylaldehyd	$CH_3\cdot(CH_2)_2\cdot COH$		$D_{20}=0{\cdot}817$	$74°$
Isobutylaldehyd	$(CH_3)_2CH\cdot COH$		$D_{20}=0{\cdot}790$	$63°$
Normalvaleraldehyd	$CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot COH$		—	$102°$
Isoamylaldehyd	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot COH$		$D_0=0{\cdot}821$	$92{,}5°$
Capronaldehyd	$CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot COH$		$D_0=0{\cdot}850$	$129°$
Isobutyläthylaldehyd	$(CH_3)_2CH\,(CH_2)\cdot_2COH$			$122°$
Methylpropylaldehyd	$(CH_3)(n-C_3H_7)CH\cdot COH$			$117°$
Oenanthol	$CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot COH$		$D_{15}=0{\cdot}8231$	$154°$
Caprinaldehyd	$CH_3\cdot(CH_2)_8\cdot COH$			$106°$ unter $15mm$
Laurinaldehyd	$CH_3\cdot(CH_2)_{10}\cdot COH$	$+44{\cdot}5°$		$142—143°$ unter $22mm$
Myristinaldehyd	$CH_3\cdot(CH_2)_{12}\cdot COH$	$52{\cdot}5°$		$168—169°$ unter $22mm$
Amylheptylaldehyd	$(C_5H_{11})(C_7H_{15})\,CH\cdot COH$	$29{\cdot}5°$	$D_{30}=0{\cdot}8274$	$266—268°$ unter $760mm$
Palmitinaldehyd	$CH_3\cdot(CH_2)_{14}\cdot COH$	$58{\cdot}5°$		$192—193°$ unter $22mm$
Stearinaldehyd	$CH_3\cdot(CH_2)_{16}\cdot COH$	$63{\cdot}5°$		$212—213°$ unter $22mm$

(Seite 116) darstellen. Die Isomerieen dieser hydroxylirten Körper entsprechen ganz den für die mitangeführten Halogenderivate vorhandenen.

Bildungsweisen der Aldehyde.

Aus der Mittelstellung der Aldehyde zwischen primären Alkoholen und Säuren ergeben sich deren zwei wichtigste Bildungsweisen, an die sich noch einige weitere anreihen.

1. Aldehyde bilden sich bei gemässigter Oxydation (Scheele u. A.) der primären Alkohole vermittelst Kaliumbichromat (oder Mangansuperoxyd) und verdünnter Schwefelsäure; unter Umständen findet eine solche Oxydation schon durch den Luftsauerstoff statt (bei Gegenwart von Holzkohle, Platinspirale u. s. f. Auch Eiweisstoffe und andere Substanzen geben bei der Oxydation Aldehyde.

$$CH_3\cdot CH_2(OH) + O = CH_3\cdot CH(OH)_2 = CH_3\cdot COH + H_2O.$$

2. Durch Reduction der Carbonsäuren (Piria, Limpricht) indem man deren Baryt- oder Kalksalze innig mit Baryumformiat zerreibt und das Gemisch der trockenen Destillation unterwirft; z. B. (ba = $^1/_2$ Ba).

$$\begin{array}{l} CO\cdot O\cdot ba \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} CO\cdot O\cdot ba \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} C\vdots O \\ | \quad\; H \\ CH_3 \end{array} + CO_3Ba.$$

Baryumacetat — Baryumformiat

Aldehyde erhält man auch bei der Reduction von Säureanhydriden und Säurechloriden durch Natriumamalgam.

3. Durch Zerfall von Oxysäuren (beim Erwärmen mit Schwefelsäure u. s. w.) bilden sich Aldehyde:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot OH = CH_3\cdot COH + H\cdot CO\cdot OH.$$

Aethylidenmilchsäure — Aethylaldehyd — Ameisensäure

$$\underset{\text{Ricinoleïnsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H} =$$

zerfällt nach dem Schema:

$$\underset{\text{Oenanthol}}{CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHO} + \underset{\text{Undecylensäure}}{CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H}.$$

4. Bei Einwirkung von Wasser auf manche Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe, namentlich mit dem Atomcomplex $-CHCl_2$ oder $-CHBr_2$.

$$\underset{\text{Aethylidenchlorid}}{CH_3 \cdot CHCl_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} + 2\,ClH + H_2O.$$

Als Zwischenproduct dieser Umsetzung bildet sich höchst wahrscheinlich zunächst ein unbeständiger Glycol $CH_3 \cdot CH(OH)_2$, der sofort H_2O verliert. Aehnlich dürfte sich auch die Bildung des Aethylaldehyds bei Einwirkung von Wasser auf Aethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2Br$ erklären, indem zunächst gebildeter, wenig beständiger Vinylalkohol $CH_2 : CH(OH)$ sich alsbald unter Bildung von Aethylaldehyd umlagert.

Da jeder Aldehyd eine Zwischenstellung zwischen einem primären Alkohol und der zugehörigen Carbonsäure einnimmt, herrscht in Bezug auf Isomerieen zwischen der homologen Reihe der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und denjenigen der beiden anderen Körpergruppen vollständige Uebereinstimmung. Die Benennung eines Aldehyds leitet man ebensowohl von dem Namen der entsprechenden Säure, als von demjenigen des verwandten primären Alkohols ab; je nach dem Ausgangsmaterial gibt man der einen oder der anderen Bezeichnungsweise den Vorzug.

Die Aldehyde gehören zu den reactionsfähigsten Kohlenstoffverbindungen. Die Reduction der Aldehyde mit Hilfe von Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eisessig führt zu Alkoholen (Umkehrung von Bildungsweise 1.). Durch Oxydation mit Chromsäuremischung oder Salpetersäure gehen sie in die correspondirenden Säuren über; diese, der Bildungsweise 2. entgegengesetzte Oxydation erfolgt auch durch basische Oxyde, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, infolge wovon die Aldehyde die charakteristische Fähigkeit besitzen, ammoniakalische Silber- oder Kupferlösung zu reduciren, besonders auch bei Gegenwart von fixem Alkali.

Blausäure CNH lagert sich den Aldehyden an, indem die Nitrile höherer Oxysäuren, die Cyanhydrine, entstehen:

$$CH_3 \cdot CHO + CNH = CH_3 \cdot CH(OH)(CN)$$ (Aethylidencyanhydrin)

Durch Verseifung gehen die Cyanhydrine in Oxysäuren über (vgl. dagegen Bildungsweise 3. der Aldehyde).

Der Sauerstoff der Aldehyde lässt sich vermittelst PCl_5 durch Chlor ersetzen (Umkehrung von Bildungsweise 4.):

$$CH_3 \cdot CHO + PCl_5 = CH_3 \cdot CHCl_2 + POCl_3.$$

Die Anwendung von PCl_3Br_2 ergibt Bromide, wie $CH_3 \cdot CHBr_2$.

Wie Wasserstoff, Sauerstoff und Blausäure, so werden noch zahlreiche Verbindungen von den Aldehyden durch einfache Addition aufgenommen, indem hierbei der doppelt gebundene Sauerstoff in einfach gebundenen übergeht. Vereinigung mit Wasser erfolgt wegen der Unbeständigkeit von Glycolen, die zwei Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten: $R \cdot CH(OH)_2$, vielleicht partiell in den kalten wässrigen Lösungen der Anfangsglieder der Reihe.

Isoliren lassen sich solche Hydrate aber nur in vereinzelten Fällen, z. B. bei gechlorten und gebromten Aldehyden; so geht Chloral $CCl_3 \cdot CHO$ durch Wasserzusatz in Chloralhydrat $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$ über. Diese Hydrate sind jedoch sehr unbeständig, werden leicht dissociirt und zeigen bei Reactionen ganz das Verhalten von Aldehyden.

Mit Alkohol findet gleichfalls Vereinigung statt, indem sich entweder Alkoholate (Chloralalkoholat), oder bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung Acetale bilden, die man als Ester der vorgenannten, sehr unbeständigen oder völlig hypothetischen zweiwerthigen Alkohole zu betrachten hat:

$$CH_3 \cdot CHO + 2\ C_2H_5 \cdot OH = CH_3 \cdot CH\ (O \cdot C_2H_5)_2 \text{ (Acetal)} + H_2O.$$

Mit Mercaptanen verbinden die Aldehyde sich zu geschwefelten Acetalen, den Mercaptalen (die sich zu „Sulfonen“ oxydiren lassen):

$$CH_3 \cdot CHO + 2\ C_2H_5SH = CH_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2 + H_2O.$$

In ähnlicher Weise wird Essigsäure od. deren Anhydrid aufgenommen:

$$CH_3 \cdot CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_3O)_2 \text{ (Aethylidenacetat.)}$$

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid findet Condensation statt unter Bildung ungesättigter Säuren (s. d.).

Alkalibisulfite, SO_3KH, SO_3NaH etc. werden beim Digeriren ihrer concentrirten wässerigen Lösungen mit Aldehyden an diese angelagert:

$$CH_3 \cdot CHO + SO_3KH = CH_3 \cdot CH(OH)(SO_3K).$$

Da die so gebildeten, gut krystallisirenden Doppelverbindungen beim Erwärmen mit Sodalösung oder verdünnten Säuren unter Rückbildung von Aldehyden zerfallen, sind sie für die Reindarstellung und Isolirung der letzteren aus Gemischen von praktischer Bedeutung.

Mit Ammoniak geht der Aldehyd leicht in den sogenannten Aldehydammoniak über (welcher gleichfalls bei der Behandlung mit verdünnten Säuren den Aldehyd regenerirt):

$$CH_3 \cdot CHO + NH_3 = CH_3 \cdot CH(OH)(NH_2).$$

Gut charakterisirte Derivate, die Aldoxime, entstehen bei der Condensation von Hydroxylamin mit Aldehyden, z. B.:

$$CH_3 \cdot CHO + H_2N \cdot OH = CH_3 \cdot CH : N \cdot OH + H_2O.$$

Auch bei Anwendung von Phenylhydrazin $H_2N \cdot NH(C_6H_5)$, oder p-Amidodimethylanilin, $p\text{-}H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ erfolgen Condensationen, die sich durch Wasseraufnahme wieder rückgängig machen lassen.

Wie die Aldehyde bei vielen Reactionen den Charakter anderer ungesättigter Verbindungen aufweisen, ist dieses auch bei ihrem Bestreben, sich zu polymerisiren, der Fall. Das Anfangsglied der Reihe, der Methylaldehyd, ist nur nach Vervielfachung seines Molecüls, als Trioxymethylen, beständig; ebenso geht der Aethylaldehyd leicht in polymere Formen, den Paraldehyd und Metaldehyd, über. Von Interesse sind ferner die Condensationsproducte der Aldehyde (s. u.).

Einzelne Glieder der Aldehydreihe.

Formaldehyd, Ameisensäurealdehyd, Methylaldehyd, CH_2O (A. W. Hofmann), bildet sich als ein stechend riechendes Gas

bei der Oxydation von Methylalkohol, wenn man dessen mit Luft gemischte Dämpfe über eine glühende Platinspirale oder ein beim Beginn des Versuches zum schwachen Glühen erhitztes Kupferdrahtnetz leitet. Kühlt man den gasförmigen Aldehyd durch ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aether sehr stark ab, so condensirt er sich zu einer relativ lange haltbaren Flüssigkeit vom Siedp. — 21° und dem spec. Gew. $D_{-20} = 0.8153$. Der Formaldehyd ist nur als Gas oder in verdünnter Lösung beständig und polymerisirt sich schon bei — 20°, ebenso in wässriger Lösung durch deren Concentration zu krystallinischem sogenannten Trioxymethylen, $(CH_2O)n$, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und nach vorsichtiger Sublimation bei 171—172° schmilzt, beim Verdampfen in gasförmige Molecüle CH_2O zerfällt, die sich bei der Abkühlung wieder langsam zu festem Trioxymethylen condensiren. Ein Trioxymethylen, $C_3H_6O_3$, Smp. 60°, wurde durch Erwärmen der bei 172° schmelzenden Modification mit etwas Schwefelsäure auf 115° erhalten.

Um eine wässrige Lösung des Methylaldehyds zu gewinnen, kann man 1 Volumtheil Methylal $CH_2(OCH_3)_2$ unter Kühlung mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure mischen, zwei Volume Wasser langsam zufliessen lassen (wobei schon etwas Aldehyd entweicht) und durch die Mischung Wasserdampf leiten, bis das Destillat beim Erwärmen nicht mehr den Geruch des Methylaldehyds entwickelt. In der wässrigen Lösung scheint der Aldehyd sich theilweise als Hydrat (Methylenglycol) $CH_2(OH)_2$ zu befinden.

Der Formaldehyd scheidet aus ammoniakalischem Silber einen Spiegel ab und setzt sich mit Ammoniak quantitativ zu Hexamethylenamin um: $6\ CH_2O + 4\ NH_3 = (CH_2)_6\ N_4 + 6\ H_2O$, sodass man den Aldehyd in wässriger Lösung durch Normalammoniak und Zurücktitriren mit Schwefelsäure quantitativ bestimmen kann. Hexamethylenamin bildet in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig lösliche glänzende Rhomboëder, die sich im luftverdünnten Raume sublimiren lassen.

Methylal (Methylendimethyläther), $CH_2(OCH_3)_2$, entsteht, wenn man 2 Theile Methylalkohol mit 2 Theilen Braunstein und einer Mischung von 3 Theilen Schwefelsäure mit 3 Theilen Wasser destillirt; man rectificirt und trocknet das unterhalb 60° flüchtige mit Aetzkali. Siedp. 42°. — Ein Methylendiäthyläther, $CH_2(OC_2H_5)_2$, Siedp. 89°, wird aus Methylenchlorid und Natriumalkoholat erhalten.

Wie der Methylaldehyd selbst, existirt auch sein Condensationsproduct mit Hydroxylamin, das Formoxim, $CH_2 \cdot NOH$, nur vorübergehend im Gaszustande oder in verdünnter wässeriger Lösung, und geht leicht in ein festes, amorphes, unlösliches Polymeres von unbekannter Moleculargrösse über, das sogenannte Trioximidomethylen, welches bei 134° sofort in gasförmiges Formoxim zerfällt.

Aethylaldehyd oder **Acetaldehyd**, Aldehyd, $CH_3 \cdot CHO$. Dieser wichtigste aller Aldehyde wurde zwar schon von Scheele bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Alkohol beobachtet, ist aber erst durch die Bemühungen Döbereiners, der das Aldehydammoniak darstellte, und Liebigs, der letzteren, sowie den Aldehyd und seine Beziehungen zum Alkohol und zur Essigsäure untersuchte, seit 1835 genauer bekannt; da er sich vom Alkohol, bei dessen Oxydation er entsteht, durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, nannte Liebig ihn Al(kohol)dehyd(rogenatus). Später

übertrug man wie in anderen Fällen diese Benennung auf die ganze Körperclasse.

Die wichtigeren Bildungsweisen sind bereits unter den allgemeinen Methoden für die Aldehyde (s. o.) angeführt. Zur Darstellung erhitzt man ein Gemisch von 4 Theilen 80procentigem Weingeist, 6 Theilen Braunstein, 6 Theilen Schwefelsäurehydrat und 4 Theilen Wasser, indem man, bei sehr guter Kühlung der Vorlage, solange destillirt, bis das Uebergehende (etwa 9 Theile) sauer zu reagiren beginnt. Das Destillat wird zweimal mit dem gleichen Gewicht Chlorcalcium destillirt, zuerst etwa 3 Theile, dann etwa $1^1/_2$ Theile aufgefangen, diese letzteren mit dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers vermischt und unter guter Kühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet, worauf sich Aldehydammoniak in Krystallen abscheidet, die man mit Aether wäscht und an der Luft trocknet. 2 Theile Aldehydammoniak werden in 3 Theilen Wasser gelöst und mit einer Mischung von 3 Theilen Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser erwärmt. Den entweichenden Aldehyd leitet man vor der Condensation durch ein auf ca. 21—22° erwärmtes Chlorcalciumrohr. Man kann 2 Theile Alkohol sehr bequem auch mit 3 Theilen Kaliumbichromat und 4 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) oxydiren. — Alkohol wird beim Filtriren über Holzkohle theilweise zu Aldehyd oxydirt: letzterer ist daher im Verlauf der Spiritusrectification reichlich vorhanden und käuflich zu haben.

Der Aethylaldehyd bildet eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich ätherisch und erstickend riechende Flüssigkeit, die bei 20·8° siedet. $D_0 = 0{\cdot}801$. Mit Wasser, Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältnisse mischbar; aus der concentrirten, wässerigen Lösung kann man ihn durch Chlorcalcium abscheiden. An der Luft geht er unter Sauerstoffaufnahme langsam in Essigsäure über, ebenso verwandelt man ihn durch Oxydationsmittel in Alkohol. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird durch den Aldehyd alsbald ein Silberspiegel abgeschieden, besonders bei Gegenwart von fixem Alkali.

Der Aldehyd lässt sich leicht polymerisiren. Setzt man ihm geringe Mengen $ZnCl_2$, Salzsäure, SO_2 etc. bei gewöhnlicher Temperatur zu, so erfolgt unter starker Wärmeentwicklung fast vollständige Polymerisation des Aldehyds zu Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$. Derselbe wird durch starke Abkühlung, Auspressen und Destilliren als eine Krystallmasse erhalten, die bei + 12° schmilzt und bei 125° unter geringer Rückzersetzung zu Aldehyd siedet. Die Dampfdichte entspricht einer Verdreifachung des Aethylaldehyds. Er löst sich bei 13° im achtfachen Volumen Wasser, anscheinend unter Hydratbildung, da die Lösung sich beim Erwärmen trübt und den Paraldehyd theilweise wieder abscheidet. Paraldehyd wird vollständig beim Erhitzen mit etwas Schwefelsäure in Aethylaldehyd zurückverwandelt.

Metaldehyd $(C_2H_4O)_3$, eine feste Modification des Aldehyds, mit der vorigen isomer und von derselben Moleculargrösse, scheidet sich aus, wenn man in Aldehyd eine Spur HCl oder SO_2 unter Abkühlung durch ein Kältegemisch einleitet. Er bildet im Wasser unlösliche, in warmem Alkohol oder Aether leicht lösliche Nadeln oder Prismen, die bei 112—115° ohne Schmelzung, aber unter theilweiser Rückbildung von Aldehyd, sublimiren. Durch Erhitzen im Einschmelzrohr zerfällt er wieder ganz in Aldehyd.

Da Paraldehyd und Metaldehyd nicht mehr mit Alkalisulfiten, Ammoniak, Silberlösung etc. reagiren, ist in ihnen der Aethylidenrest

$(CH_3 \cdot CH)''$ des Aldehyds wahrscheinlich durch Sauerstoffatome — O — verkettet; man hat hiernach für beide die Formel:

$O<\begin{matrix}CH(CH_3)—O\\CH(CH_3)—O\end{matrix}>CH(CH_3)$. Auch die physikalischen Eigenschaften (Lichtbrechungsvermögen und specifisches Volum) sprechen zu Gunsten dieser Auffassung. Die Metamerie lässt sich hiernach ebenso, wie bei den zuerst näher untersuchten Thialdehyden (s. d.) durch verschiedene räumliche Lagerung der Methylgruppen erklären: indem diese sich das eine Mal auf derselben Seite der Ebene des Sechserrings befindet, das andere Mal (wahrscheinlich beim stabileren Paraldehyd) nicht.

Durch zahlreiche Reagentien wird der Aldehyd condensirt, d. h. mehrere Molecüle desselben vereinigen sich durch Kohlenstoffbindung, indem Valenzen unter Wasseraustritt disponibel werden. Verdünnte Salzsäure erzeugt beim Stehenlassen in der Kälte sog. Aldol oder β-Oxybutylaldehyd, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, welcher bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Erwärmen mit Chlorzink Wasser abspaltet und Crotonaldehyd $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$, liefert.

Aldehydammoniak, $CH_3 \cdot CH(OH)(NH_2)$, entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Aldehyds; löst sich in Aether sehr wenig, leicht in Wasser; schmilzt gegen 80°, destillirt bei 100° ohne Zersetzung; letztere tritt dagegen schon durch die Kohlensäure der Luft ein. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt die Verbindung in ihre Componenten. Beim Erhitzen von Aldehydammoniak werden stickstoffhaltige Basen gebildet. — Die Verbindungen des Aldehyds mit Alkalibisulfiten bilden sich beim Vermischen von concentrirten Lösungen der Componenten; $CH_3 \cdot CH(SO_3K)(OH)$. $CH_3 \cdot CH(SO_3Na)(OH)$ und $CH_3 \cdot CH(SO_3NH_4)(OH)$.

Es sind diese in Wasser leicht, aber im Aether nicht löslichen Substanzen als Salze von Oxysulfosäuren zu betrachten. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Sodalösung werden dieselben unter Freiwerden des Aldehyds, der sich auf die Art gleichfalls reinigen lässt, zersetzt.

Aldehydcyanhydrat (α-Oxypropionsäurenitril), $CH_3 \cdot CH(OH)(CN)$. Durch 10 bis 12tägiges Stehenlassen gleicher Volume Aldehyd und wasserfreier Blausäure. Flüssigkeit, die unter geringer Zersetzung bei 182—184° siedet. Mit Wasser und Alkohol mischbar. Concentrirte Salzsäure führt in Milchsäure über, während Alkalien Aldehyd und Blausäure zurückbilden.

Aethylidendimethyläther (Dimethylacetal), $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. Man erhitzt 1 vol. Aldehyd, 2 vol. Holzgeist und $^1/_4$ vol. Eisessig auf 100°. Der Körper entsteht auch durch Oxydation eines Gemenges von Methyl- und Aethylalkohol. Im rohen Holzgeist ist er enthalten. Flüssig. Siedp. 64·5°. $D_0 = 0{\cdot}8787$.

Acetal, Aethylidendiäthyläther, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. Im Vorlauf der Spiritusdestillation. Durch Oxydation des Alkohols: man destillirt 2 Th. Weingeist mit 3 Th. MnO_2, 3 Th. SO_4H_2 und 2 Th. Wasser, bis 3 Th. Flüssigkeit übergegangen sind. Diese letztere wird wiederholt rectificirt und zwischendurch mit $CaCl_2$ behandelt. Flüssig, Sdp. 104°. $D_{20} = 0{\cdot}8314$. In Wasser schwer löslich, mit Alkohol mischbar. Durch Einwirkung von Chlor auf 80procentigen kaltgehaltenen Alkohol entstehen Chloracetal $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2$, flüssig, Siedp. 157°; Dichloracetal $CHCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$, flüssig, Sdp. 184°; Trichloracetal $CCl_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ flüssig, Sdp. 197°.

Substitutionsproducte des Aldehyds.

Als gechlorter Aldehyd ist das Acetylchlorid, $CH_3 \cdot COCl$ (s. d.), zu betrachten, welches sich bei Einwirkung von trockenem Chlor auf Aldehyd bildet. Damit isomer ist der Monochloraldehyd, $CH_2Cl \cdot COH$. Aus Chloracetal, $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2$, indem man 10 Th. mit 6 Th. wasserfreier Oxalsäure destillirt. Bei 85° siedende, intensiv riechende Flüssigkeit, die sich rasch polymerisirt. Gibt mit Wasser unter starker Erwärmung einen gegen 50° schmelzendes, unter Dissociation bei 85·5° siedendes Hydrat $CH_2Cl \cdot COH + {}^1/_2H_2O$, monokline Tafeln. Wird nicht durch den Sauerstoff der Luft, wohl aber durch concentrirte Salpetersäure in Monochloressigsäure übergeführt.

Dichloraldehyd, $CHCl_2 \cdot COH$. Aus Dichloracetal $CHCl_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ und concentrirter Schwefelsäure. Bei 88—90° siedende Flüssigkeit, die sich bei Gegenwart von ClH leicht zu einer festen amorphen Masse polymerisirt. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Dichloressigsäure.

Trichloraldehyd, Chloral, $CCl_3 \cdot COH$. Zur Darstellung leitet man solange Chlor durch absoluten Alkohol, der anfänglich gekühlt und später allmählich stärker bis zum Sieden erwärmt wird, als noch ClH entweicht. Das schliesslich gebildete Chloralkoholat wird durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt und das Chloral durch Rectificiren über gebranntem Kalk gereinigt. Der Process verläuft in mehreren Phasen:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + Cl_2 = CH_3 \cdot COH$ (Aldehyd) $+ 2HCl$:

$CH_3 \cdot COH + 2C_2H_5 \cdot OH = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Acetal) $+ H_2O$;

$CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + 3Cl_2 = CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Trichloracetal) $+ 3ClH$;

$CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + ClH = CCl_3 \cdot CH(OH)(OC_2H_5)$ (Chloralkoholat) $+ C_2H_5Cl$.

Neben Chloralkoholat erhält man C_2H_5Cl und höher gechlorte Aethane.

Das Chloral bildet ein bei 97·5° siedendes Oel von durchdringendem Geruch. $D_0 = 1{\cdot}5417$. Beim Aufbewahren wird es unter Polymerisation allmählich fest. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Trichloressigsäure. Concentrirte Kalilauge verwandelt das Chloral schon in der Kälte in Chloroform und ameisensaures Kali:

$$CCl_3 \cdot COH + KOH = CCl_3H + CO_2KH.$$

Chloralhydrat, $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$. Chloral vereinigt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu monoklinen Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und einen eigenthümlichen Geruch sowie einen scharf kratzenden Geschmack besitzen. Smp. 57°. Der Körper siedet bei 97·5°, zerfällt aber hierbei, wie die Dampfdichte zeigt, vollständig in Chloral und Wasser. Das chemische Verhalten des Chloralhydrats ist ganz dasjenige des Chlorals. In Dosen von 1·5—5 *gr* innerlich genommen, wirkt das Chloralhydrat schlaferregend und anästhesirend.

Chloralalkoholat, $CCl_3 \cdot CH(OH)(OC_2H_5)$. Beim Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol (s. o.), sowie durch directen Zusammentritt der Componenten. Krystallinisch. Smp. 56°. Siedp. 115°.

Chloralcyanhydrat (Trichlormilchsäurenitril), $CCl_3 \cdot CH(OH)(CN)$. Krystallinisch. Smp. 61—62°. — Chloralammoniak, $CCl_3 \cdot CH(OH)(NH_2)$. Aus den Componenten direct. Kleine Nadeln. Smp. 62—64°.

Tribromaldehyd (**Bromal**), $CBr_3 \cdot COH$. Man leitet Bromdampf in absoluten Alkohol, rectificirt und zerlegt das bei 165—180° siedende durch Wasser. Flüssig. Sdp. 174°.

Bromalhydrat, $CBr_3 \cdot CH(OH)_2$. Rhombische Blätter. Smp. 53·5°. Verliert beim Erwärmen Wasser. Bromalalkoholat, $CBr_3 \cdot CH(OH)(OC_2H_5)$. Dicke Nadeln. Smp. 44°.

Homologe des Aldehyds (S. Tab. S. 117).

Propylaldehyd oder **Propionaldehyd**, $C_2H_5 \cdot COH$. Für die Darstellung empfiehlt es sich, in 100 *g* bis ca. 80° erhitzten Propylalkohols 0·5 Liter einer wässrigen Lösung, die 82 *g* $Cr_2O_7K_2$ und 109 *g* SO_4H_2 enthält, zufliessen zu lassen. Der grösstentheils sofort überdestillirte Aldehyd wird rectificirt; er bildet eine leicht bewegliche, flüchtige und erstickend riechende Flüssigkeit. Siedp. 50°. Specif. Gew. bei 0° = 0·832. Der Propylaldehyd löst sich bei 20° in 5 Volumen Wasser. Mit conc. $NaHSO_3$lösung entsteht ein Krystallbrei der Bisulfitverbindung. Propylaldehydammoniak ist nur bei tieferen Temperaturen beständig und condensirt sich leicht. Ueber Meta- und Parapropionaldehyd s. B. 28, R. 469.

Normalbutylaldehyd oder **Butyraldehyd**, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \, COH$. Er wird am leichtesten durch trockene Destillation eines Gemenges von normalbuttersaurem mit ameisensaurem Kalk erhalten; riecht stechend, siedet bei 74°, löst sich in 27 Theilen Wasser und hat das specifische Gewicht bei 20° = 0.817. — Butylchloral, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot COH$. Aus Chlor und gekühltem Paraldehyd (wobei sich wohl zuerst Chloracetaldehyd, dann Chlorcrotonaldehyd bildet). Flüssig. Sdp. 165°.

Isobutylaldehyd oder **Isobutyraldehyd**, $(CH_3)_2CH \cdot COH$. Durch Destillation von Isobutylalkohol (100 *g* mit 750 *cc* Wasser) mit Chromgemisch (135 *g* Kaliumbichromat, 50 *g* SO_4H_2 mit 675 *g* Wasser); man rectificirt beide Schichten des Destillats für sich, fängt das jedesmal unter 98° übergehende auf, vereinigt wieder und reinigt mit Hilfe der Natriumbisulfitverbindung, die durch Destillation mit concentrirter Sodalösung zersetzt wird. Der Siedepunkt des Isobutylaldehyds liegt bei 63°; $D_{20} = 0{\cdot}790$; bei 20° ist er in 9 Volumen Wasser löslich.

Normalamylaldehyd oder **Normalvaleraldehyd** $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COH$, durch Destillation von synthetischem normalvaleriansaurem mit ameisensaurem Kalk. Sdp. 102°.

Isoamylaldehyd oder **Valeraldehyd**, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COH$. Zur Darstellung lässt man eine Mischung von 5 Th. Kaliumbichromat, 50 Th. Wasser und 6·5 Th. Schwefelsäure langsam zu 4 Th. Isoamylalkohol zufliessen, destillirt den Aldehyd ab, versetzt ihn zur Entwässerung mit 10 Pct. Essigsäureanhydrid und fractionirt. Der Isoamylaldehyd siedet bei 92·5°, hat das specif. Gewicht $D_0 = 0{\cdot}821$. Durch Aetzkali, Natrium und trockene Pottasche wird der Aldehyd leicht polymerisirt. Mit concentrirtem wässerigen Ammoniak geschüttelt erstarrt der Aldehyd zu einer Krystallmasse $C_5H_{10}O \cdot NH_3 + 7\,H_2O$, welche bei ca. 58° schmilzt und durch Mineralsäuren zerlegt wird.

Normalhexylaldehyd (Capronaldehyd), $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COH$, durch Destillation eines innigen Gemisches von capron- und ameisensauren Baryt. Sdp. 129°; $D_0 = 0.850$.

Isobutyläthylaldehyd, $(CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_2 \cdot COH$, durch Destillation eines Gemenges von isobutylessig- und ameisensauren Baryt. Angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 122°.

Methylpropyl-äthylaldehyd, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COH$, wird durch vorsichtige Reduction von Methyläthylacrolein erhalten und siedet bei 117°.

Normalheptylaldehyd oder **Oenanthol**, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COH$, ist leicht in beliebiger Menge durch trockene Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raume zu gewinnen.

Das Oel wird in einer starkwandigen Retorte unter sehr schwachem Druck erhitzt, indem man die luftdicht anschliessende Vorlage mit einer Wasserluftpumpe verbindet, und das Erwärmen fortsetzt, bis reichlich ein Drittheil des Oels abdestillirt ist und der Rückstand zu einer schwammigen Masse gesteht. Um ein Uebersteigen dieser letzteren zu vermeiden, lässt man zuletzt allmählich Luft in den Apparat eintreten, bis der gewöhnliche Druck wieder hergestellt ist. Ein grosser Theil der Ricinoleinsäure (s. d.) zerfällt bei dieser Operation in Undecylensäure und Oenanthol, welches nach dem Trocknen des Destillats mit Chlorcalcium durch zwei oder dreimalige Rectification im luftverdünnten Raume rein erhalten wird. Ausbeute: mindestens 12 Proc. des Oels.

Das Oenanthol bildet eine Flüssigkeit von starkem, indessen nicht mehr sehr angreifendem Geruch. Siedepunkt: 74° unter 60 *mm*, 81° unter 90 *mm*, 154° unter 760 *mm*. $D_{15} = 0{\cdot}8231$. Es wird durch Oxydation in Heptylsäure (s. d.), durch Reduction in Heptylalkohol (S. 110)

umgewandelt; mit Ammoniak und Alkalibisulfiten verbindet es sich. Durch trockene Pottasche wird Oenanthol in ein bei 53° schmelzendes festes Product umgewandelt, ebenso gibt concentrirte Salpetersäure bei 0° ein festes Polymeres des Oenanthols.

Normaldodecylaldehyd (Laurinaldehyd) $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COH$, aus Baryumlaurinat und Formiat bei der trockenen Destillation der fein gepulverten und innig gemischten Salze im Vacuum. Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen. Smp. 44·5°; Sdp. 142—143° unter 22 *mm*. Wird in Eisessig durch Zinkstaub zu Dodecylalkohol reducirt.

Normaltetradecylaldehyd (Myristinaldehyd), $CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot COH$, aus Baryummyristat und Formiat wie der vorige. Eigenthümlich aber schwach riechende Blättchen in kaltem Aether schwer, leichter in Alkohol löslich. Smp. 52·5°. Sdp. 168—169° unter 22 *mm*. Wird zu normalprimärem Tetradecylalkohol reducirt.

Amylheptyl-äthylaldehyd, $(n\text{-}C_5H_{11})(n\text{-}C_7H_{15})CH \cdot COH$. Man behandelt eine ätherische Oenanthollösung (4·5 Theile) mit Natrium (2 Theile), destillirt im CO_2-strome und kühlt das bei 255—280° destillirte auf — 20° ab. Tafeln. Smp. 29·5°; Sdp. 266°.

Normalhexadecylaldehyd (Palmitinaldehyd), $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COH$. Aus Baryumpalmitat und Formiat; aus Aether perlmutterglänzende Blättchen. Smp. 58.5°. Siedp. 192—193° unter 22 *mm*. Wird zu Hexadecylalkohol reducirt.

Normaloctadecylaldehyd (Stearinaldehyd), $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COH$. Aus Baryumstearat und Formiat. Aus Aether in Blättchen. Smp. 63·5°. Sdp. 212—213° unter 22 *mm*. Wird zu Octadecylalkohol reducirt.

Ungesättigte Aldehyde $C_nH_{2n-1} \cdot COH$.

Die ungesättigten Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ nehmen dieselbe Stellung zwischen den Reihen des Allylalkohols und der Acrylsäure ein, wie die gesättigten Aldehyde zwischen Holzgeist- und Ameisensäurereihe. Mehrere dieser ungesättigten Aldehyde, die als solche leicht zwei Affinitäten zu binden vermögen, entstehen durch Condensation der gesättigten unter Wasseraustritt. Das niedrigste Glied dieser Reihe enthält bereits drei Wasserstoffatome.

Allylaldehyd, Acroleïn, Acrylaldehyd, $C_3H_4O = CH_2 : CH \cdot COH$. Bei der Oxydation des Allylalkohols. Dargestellt wird es durch Wasserentziehung aus dem Glycerin, indem man in einem sehr geräumigen Kolben 1 Theil desselben mit 2 Theilen Kaliumbisulfat erhitzt. Das mit Hilfe einer Kältemischung verdichtete Destillat wird nochmals destillirt und der zuerst übergehende Aldehyd durch $CaCl_2$ getrocknet. — Das Acroleïn bildet eine äusserst heftig riechende, die Schleimhäute stark angreifende Flüssigkeit, die sich im etwa dreifachen Gewichte Wasser löst. Sdp. 52·5°. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Spiegels; oxydirt sich schon an der Luft zu Acrylsäure.

Mit HCl entsteht β-Chlorpropionaldehyd $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COH$. Beim Erwärmen mit dem gleichen Gewichte festen KHO erhält man ein Polymeres des Acroleïns, das Metacroleïn, $(C_3H_4O)_3$, Smp. 50°. Auch beim Aufbewahren erleidet das Acroleïn eine Umwandlung in eine polymere amorphe Masse, Disacryl. Mit NH_3 gibt Acroleïn (2 mal $+ NH_3 - H_2O$) Acroleïnammoniak, C_6H_9NO, das beim Destilliren Picolin C_6H_7N liefert.

Crotonaldehyd, $C_4H_6O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot COH$, entsteht durch Condensation des Aethylaldehyds unter dem Einfluss von Salzlösungen oder

von Salzsäure, aus dem zunächst gebildeten Aldol (s. d.). Zur Darstellung erhitzt man den Aldehyd mit einer wässerigen Chlorzink- oder Natriumacetatlösung einen Tag lang auf 100°. Der Aldehyd wird durch CO_3K_2 getrocknet. Stechend riechende, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit. Sdp. 104—105°. Reducirt Silberlösung und oxydirt sich an der Luft zu Crotonsäure.

Wie Acetaldehyd zu Crotonaldehyd, condensiren sich auch je 2 Mol. Propyl-, n-Butyl- und Isoamylaldehyd zu ungesättigten Aldehyden (Lieben).

Tiglinaldehyd (Guajol), $C_5H_8O = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COH$, eine bei 118° siedende Flüssigkeit, entsteht bei der trockenen Destillation des Guajakharzes.

Methyläthylacroleïn, $C_6H_{10}O = CH_3.CH_2 \cdot CH:C(CH_3).COH$, Sdp. 137°, aus Propionaldehyd durch Condensation. — In ähnlicher Weise erhält man ungesättigte Aldehyde auch aus Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd und Oenanthol.

Citronellal, vielleicht $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COH$, zuerst im Citronellaöl, später neben Geranial auch im Citronenöl aufgefunden, ist ein farbloses, bei ca. 205° siedendes Oel, $D_{17} = 0{,}875$; rechtsdrehend. Wasserentziehung liefert ein Terpen.

Geranial (Citral), $CH_3 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot COH$, der riechende Bestandtheil des Citronenöls, auch im Pomeranzenöl und vielen anderen Oelen enthalten; entsteht durch Oxydation des Geraniols. Sdp. 228°; $D_{15} = 0{\cdot}897$; optisch inactiv. Gibt alle Reactionen der Aldehyde; wird durch feuchtes Silberoxyd in die zugehörige Carbonsäure, die Geraniumsäure, übergeführt. Kaliumbisulfat verwandelt unter Wasserentziehung und Ringschliessung glatt in Cymol (p-Methylisopropylbenzol).

Einbasische Säuren oder Fettsäuren $C_nH_{2n-1} \cdot CO_2H$.

In der grossen Mehrzahl der organischen Säuren nimmt man die sogenannte Carboxylgruppe $\cdot CO(OH)$ als wesentlichsten Bestandtheil des Molecüls an, und bezeichnet diese Substanzen demgemäss als „Carbonsäuren." Die Basicität derselben hängt von der Anzahl der in ihnen vorhandenen Carboxylgruppen ab, weil nur die in diesen Gruppen enthaltenen Wasserstoffatome mit besonderer Leichtigkeit durch Metalle, unter Salzbildung, ersetzbar sind. In diesem Sinne hat man einbasische, zweibasische, dreibasische u. s. f. Säuren:

$CH_3 \cdot CO_2H$	$C_2H_4 \cdot {}^{\cdot CO_2H}_{\cdot CO_2H}$	$C_3H_5 \cdot {}^{\cdot CO_2H}_{\cdot CO_2H}{}^{\cdot CO_2H}$
Essigsäure (einbasisch)	Bernsteinsäure (zweibasisch)	Tricarballylsäure (dreibasisch)

Wie die vorstehenden Formeln zeigen, kann man die Carbonsäuren auch als Kohlenwasserstoffe auffassen, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen vertreten sind; oder auch: als zusammengesetzt aus einem Kohlenwasserstoffrest (= Alkoholradical) und einer Carboxylgruppe. Diese Auffassungsweise ermöglicht einen raschen Ueberblick über die theoretisch denkbaren Isomerieen, die für die Carbonsäuren in ganz derselben Zahl wie für die Halogensubstitutionsproducte und primären Alkohole anzunehmen sind. Entsprechend dem Propylchlorid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, und Isopropylchlorid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$, hat man z. B. zwei Buttersäuren:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C{:}^{O}_{OH}$	$CH_3 \cdot {}^{CH_3}_{CH_3} \cdot CH \cdot C{:}^{O}_{OH}$
Normale Buttersäure	Isobuttersäure

Man kann hiernach sagen, dass die Isomerieen der Carbonsäuren lediglich durch das mit der oder den Carboxylgruppen verbundene Alkoholradical bedingt sind. Diejenigen Carbonsäuren, die einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest und nur eine Carboxylgruppe enthalten, werden „Fettsäuren" genannt, weil viele derselben in Verbindung mit Glycerin, und zwar unter Wasseraustritt als Ester dieses letzteren, als Glyceride, in den Fetten enthalten sind. Diese natürlich vorkommenden Fettsäuren sind fast durchweg die normalen Glieder der homologen Reihe $C_nH_{2n+1}\cdot CO_2H$.

Während Isomerieen nur für die Gruppen von der Buttersäure bis zur Heptylsäure grösseres Interesse beanspruchen können, sind in Folge ihres Vorkommens in den pflanzlichen und thierischen Fetten die normalen Glieder der homologen Reihe von hervorragender Bedeutung. Dieselben sind vom Anfangsgliede, der Ameisensäure CH_2O_2, aufwärts bis zur Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ sämmtlich bekannt und genau charakterisirt. Der auffallend grosse Unterschied, welchen die ätzende und stechend riechende, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare und leicht flüchtige Ameisensäure und die bei niederen Temperaturen fast indifferente und geruchlose, in Wasser unlösliche und nur noch im stark luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbare Stearinsäure besitzen, wenn man sie unvermittelt neben einander stellt, macht einer regelmässigen und durch das schrittweise Anwachsen des Alkoholradicals (Paraffinrestes) leicht erklärlichen Aenderung der Eigenschaften Platz, sobald man die homologe Reihe von Glied zu Glied durchgeht. Man beobachtet dann keine derartigen Gegensätze mehr, sondern nur einen langsamen Wechsel, ein successives Ab- oder Zunehmen der einzelnen Qualitäten für die benachbarten Homologen. Es fällt dann aber auch eine, zuerst vor mehreren Jahrzehnten gelegentlich der Synthese der Margarinsäure beobachtete eigenthümliche Periodicität der Schmelzpunkte ins Auge, indem die Säuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl tiefer schmelzen, wie die nächstniederen, um eine CH_2-gruppe ärmeren Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl. Beispielsweise schmilzt die Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ bei 16·5°, die höhere Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ schon bei 12·5°. Diese relative Depression des Schmelzpunktes für die ungeraden Glieder, mit anderen Worten die verhältnissmässig leichtere Trennbarkeit von deren Molecülen durch die Wärme, deutet auf lebhaftere Atomschwingungen und auf die grössere Unbeständigkeit der Atomgruppirungen mit ungerader Kohlenstoffatomzahl und somit auch auf deren geringere Bildungstendenz hin. Im Einklang hiermit befindet sich die merkwürdige Thatsache, dass in den natürlichen Vorkommnissen, vor allem in den Fetten, fast ausschliesslich die normalen Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl sich vorfinden.

Die oben gegebene Definition der Fettsäuren als „einbasischer Säuren" berechtigt indessen nicht zu der Schlussfolgerung, dass diese Säuren, weil sie nur ein durch Metalle leicht vertretbares Wasserstoffatom besitzen, auch nur eine Reihe von Salzen bilden können: neben den allerdings wichtigsten neutralen Salzen $C_nH_{2n-1}O_2M$ kennt man auch noch saure Salze, wie z. B. das erst bei 200° sich zersetzende saure essigsaure Kali $C_2H_4O_2 + C_2H_3O_2K$, oder das saure palmitinsaure

Uebersicht über die Fettsäuren $C_nH_{n2}O_2 = C_nH_{2n+1}\cdot CO_2H$

Benennung	$C_nH_{n2}O_2$	Schmelzpunkt	Specif. Gew. (flüssig)	Siedepunkt 760 mm	Siedepunkt 100 mm	Siedepunkt 15 mm
Ameisensäure	CH_2O_2	+ 8·6°	$D_{15\cdot1} = 1\cdot2256$	100·8°		
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	+ 17·7°	$D_{15} = 1\cdot0607$	118°		
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	— 23°	$D_0 = 1\cdot0168$	140·7°		
Buttersäure 1. normale	$C_4H_8O_2$	+ 2°	$D_0 = 0\cdot9886$	162·5°		
Buttersäure 2. Iso —		—	$D_0 = 0\cdot9651$	154°		
Valeriansäure 1. normale	$C_5H_{10}O_2$	— 20°	$D_0 = 0\cdot9562$	185·5°		
2. gew. od. Isovaleriansäure		—	$D_0 = 0\cdot9467$	176·3°		
3. Methyläthylessigsäure		—	$D_{21} = 0\cdot941$	177°		
4. Trimethylessigsäure		+ 35·5°	—	164°		
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	— 1·5°	$D_0 = 0\cdot9450$	205°		
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	— 10·5°	$D_0 = 0\cdot9313$	223°		
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	+ 16·5°	$D_{20} = 0\cdot9139$	237°		
Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	+ 12·5°	$D_{12\cdot5} = 0\cdot9107$	254°	186°	
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 31·4°		270°	201·5°	153°
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	+ 28·5°			214°	
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	+ 43·6°	$D_{43\cdot6} = 0\cdot8750$		227·5°	176°
Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	+ 40·5°			238·5°	
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	+ 53·8°	$D_{53\cdot8} = 0\cdot8622$		250·5°	196·5°
Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	+ 51°			260°	
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62°	$D_{62} = 0\cdot8527$		271·5°	215°
Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59·8°			280·5°	
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69·2°	$D_{69\cdot2} = 0\cdot8454$		291°	232°
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	+ 75°				
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	+ 73°				
Lignocerinsäure	$C_{24}H_{48}O_2$	+ 80·5°				
Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	+ 78°				
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	+ 90°				

Kali $C_{16}H_{32}O_2 + C_{16}H_{31}O_2K$. Ferner gibt es basische Salze, wie z. B. den Bleiessig $(C_2H_3O_2)_2\ Pb + PbO_2H_2$. Was die theilweise sehr beständigen sauren Salze anbetrifft, so findet deren Existenz wohl ihre Erklärung in der Moleculargrösse der Fettsäuren im festen Zustande, welche höchst wahrscheinlich nicht der einfachen gebräuchlichen Formel $C_nH_{2n}O_2$ entspricht, sondern einem Multiplum derselben. Die Dampfdichte der Ameisensäure, Essigsäure und ihrer Homologen ist bis weit über den Siedepunkt anormal, d. h. beträchtlich grösser als sie sich für die einfache Molecularformel CH_2O_2, $C_2H_4O_2$ u. s. f. berechnet. Uebereinstimmend erblickt man die Ursache hiervon im Vorhandensein von grösseren Molecularcomplexen, welche erst hoch über dem gewöhnlichen Kochpunkt der Substanz vollständig in Molecüle von einfacher Grösse zerfallen sind; für die Essigsäure (Sdp. 118°) beispielsweise erst bei 250°, für die Buttersäure (Sdp. 163°) erst bei 260°. Daraus ergibt sich für das Molecül der festen Essigsäure, den Eisessig, ein Mehrfaches der im Gaszustand oberhalb 250° isolirten Molecüle $C_2H_4O_2$ und das

Auftreten gut krystallisirter saurer Salze wird sofort verständlich. Eine Erklärung durch die „Structurformel" gibt es für diese Verhältnisse freilich noch nicht. — Andererseits liegt es nahe, die Existenz der obenerwähnten basischen Salze aus der Natur und Moleculargrösse der Base im festen Aggregatzustand zu erklären.

Die grösste Tendenz zur Vervielfachung der Fettsäuremolecüle besitzen der Dampfdichte zufolge die Anfangsglieder der Reihe, die dementsprechend auch einen verhältnissmässig hochliegenden Schmelzpunkt haben, die Ameisensäure + 8·6°, die Essigsäure + 16·7°. Im Maasse aber, als das indifferente Alkoholradical und dessen Einfluss auf die Gesammteigenschaften des Molecüls wächst, tritt diese Erscheinung, insofern sie von der Carboxylgruppe abhängt, zurück. Es findet dann, etwa von der Octylsäure aufwärts, eine regelmässige Aenderung der Eigenschaften für die Fettsäuren statt. Derartige Polymerisationserscheinungen treten nicht auf, wenn der Wasserstoff der Carboxylgruppe ganz ersetzt ist, wie in den Estern: auch die beträchtlich grössere Löslichkeit der neutralen Salze gegenüber den sauren Salzen deutet auf eine geringere Moleculargrösse der ersteren im gelösten Zustande hin; letztere Unterscheidung wiederholt sich übrigens in anderen Säurereihen (z. B. ist neutrales weinsaures Kali sehr leicht, das saure Salz — Weinstein — sehr schwer löslich).

Bildungs- und Darstellungsarten der Fettsäuren.

Die vegetabilischen oder Pflanzenfette sind hauptsächlich in den Früchten und Samen aufgespeichert. Man gewinnt sie durch Pressen, oder durch Extraction (mit Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aether). Sie erscheinen zur Gewinnung von reinen Fettsäuren und deren Derivaten vorzugsweise geeignet, indem sie oft nur ein oder zwei Glyceride enthalten, während die animalischen Fette meistens recht complicirte Gemische verschiedener Glyceride sind.

Was die Fettbildung im Thierkörper anbelangt, so ist man durch Ausführung sorgfältiger Stoffwechselversuche in letzterer Zeit zu der Ueberzeugung gelangt, dass das Nahrungsfett als solches resorbirt und abgelagert wird. Die Bildung von Fett aus Eiweiss im Organismus des Säugethieres unter normalen Verhältnissen ist zwar noch nicht mit Sicherheit bewiesen, aber doch darum höchst wahrscheinlich, weil sie bei niederen Thieren unter gewöhnlichen, und beim Säugethier unter anormalen Bedingungen (Phosphorvergiftung) wirklich stattfindet. Dass endlich auch aus der dritten wichtigen Gruppe von Nahrungsstoffen, den Kohlehydraten Fett in reichlicher Menge sich bildet, unterliegt keinem Zweifel, obwohl der Mechanismus der Reaction bis jetzt hier, wie auch beim Eiweiss, noch ganz unaufgeklärt ist. Als die Ursache übergrosser Fettproduction im Thierkörper hat man ausnahmslos einen ungenügenden Gebrauch der Muskeln zu betrachten.

Beim Erwärmen der Fette oder Glyceride mit Alkalien, am besten mit deren concentrirter wässriger Lösung, findet rasch **Verseifung** statt, indem sich fettsaures Alkalisalz (Seife) und Glycerin bilden. Man hat beispielsweise für die Verseifung des Stearins mit Kalihydrat das Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \\ CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \\ CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \end{array} + 3\,KOH = \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ CH \cdot OH \\ CH_2 \cdot OH \end{array} + 3\,KO \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}.$$

Stearin — Glycerin — Kaliumstearat

Kocht man die gebildete Seife mit einer mässig verdünnten Säure, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, so wird dieselbe zerlegt, und freie Säure abgeschieden: $KO \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} + ClH = KCl + HO \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$. Die höheren Homologen schwimmen als in Wasser und Salzlösungen unlösliche, specifisch leichtere Oele obenauf, und erstarren beim Erkalten krystallinisch; wenn völlig rein, in grossschuppigen, aufblätternden oder zerreiblichen Massen. Die tieferen Homologen lassen sich leicht mit Wasserdampf überdestilliren; dieses gelingt noch befriedigend mit der in Wasser sehr schwer löslichen Nonylsäure. Zur Verflüchtigung der höheren Homologen bedarf es überhitzten Wasserdampfes oder der Vacuumdestillation.

Für die Gewinnung der drei ersten Glieder der Reihe, sowie für diejenige der sämmtlichen Repräsentanten mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, kommen nicht deren natürliche Vorkommnisse, sondern vor Allem künstliche Bildungsweise in Betracht. Die wichtigeren unter diesen sind die folgenden, bei welchen theils (1. bis 5.) die Carboxylgruppe, theils (6. bis 8.) der mit dieser verbundene Kohlenwasserstoffrest in geeigneter Weise erzeugt werden.

1. Die Oxydation primärer Alkohole, wobei als Zwischenproducte zunächst Aldehyde entstehen. Man oxydirt mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Gew. Säure meistens 2—3° Gew. Wasser) oder mit verdünnter Salpetersäure (etwa 1 Vol. Säure sp. Gew. 1.4 und 2 Vol. Wasser). Ferner lässt sich der Sauerstoff der Luft durch Vermittlung von Platinschwarz oder stickstoffhaltigen Fermenten, wie Mycoderma aceti bei der Essiggährung, direct zuführen. Als Endgleichung hat man z. B.:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + 2O = CH_3 \cdot CO \cdot OH + H_2O.$$

Diese Oxydation lässt sich auch als die Erzeugung mehrfach hydroxylirter Kohlenstoffe auffassen, die indessen sofort (schon in der Aldehydphase findet dieses statt) Wasser abspalten. Man kann die Oxydation demnach typisch folgendermaassen schreiben:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + O = CH_3 \cdot CH\begin{matrix}\cdot OH \\ \cdot OH\end{matrix} = CH_3 \cdot C\begin{matrix}\cdot O \\ \cdot H\end{matrix} + H_2O.$$

(hypoth. Aldehydhydrat)

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + 2O = CH_3 \cdot C\begin{matrix}\cdot OH \\ \cdot OH \\ \cdot OH\end{matrix} = CH_3 \cdot C\begin{matrix}\cdot OH \\ \cdot O\end{matrix} + H_2O.$$

(hypoth. Orthoessigsäure)

2. Dementsprechend lassen sich einzelne Säuren auch aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1} \cdot CCl_3$ darstellen. So erhält man aus Chloroform und Kalilauge das Kalisalz der Ameisensäure:

$$HCCl_3 + 4KOH = HCO_2K + 2H_2O + 3KCl.$$

3. Um die Synthese der Carbonsäuren auszuführen, verwandelt man die Monohalogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe, welche sowohl durch directe Substitution der letzteren als auch aus Alkoholen darstellbar sind, mit Hilfe von Cyankalium in Cyanide (Nitrile) und erhitzt diese mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien. Dabei geht durch Wasseraufnahme die Cyangruppe, unter Zwischenbildung des entsprechenden Säureamids, in die Carboxylgruppe über, indem der

Stickstoff als Ammoniak abgespalten wird. Auf diese Art gelangt man ganz allgemein aus irgend einer Gruppe in die nächstfolgende mit höherem Kohlenstoffgehalt; von dem Weingeist $C_2H_5 \cdot OH$ mit Leichtigkeit zur Propionsäure $C_2H_5 \cdot CO_2H$:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + JH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot J \text{ (Aethyljodid)} + HOH;$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot J + CNK = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN \text{ (Aethylcyanid od. Propionitril)} + JK;$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN + H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \text{ (Propionamid)};$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4 \text{ (Propionsaures Ammoniak)}$$
$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4 + ClH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \text{ (Propionsäure)} + ClNH_4.$$

Aus der Blausäure, HCN, entsteht in entsprechendem Reactionsverlauf die Ameisensäure $H \cdot CO_2H$.

4. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über Alkoholate bei 100° bilden sich fettsaure Salze, obwohl nicht immer in befriedigender Menge:

$$CH_3 \cdot O \cdot Na + CO = CH_3 \cdot CO \cdot ONa.$$

Ebenso entsteht ameisensaures Salz (Formiat) aus Kohlenoxyd und Aetznatron bei 160°:

$$HONa + CO = H \cdot CO \cdot ONa.$$

Kohlendioxyd lagert sich bei höherer Temperatur an Kalium- oder Natriumäthyl an:

$$CH_3 \cdot Na + CO_2 = CH_3 \cdot CO \cdot ONa.$$

Bringt man metallisches Kalium in eine möglichst feuchte Kohlendioxydatmosphäre, so entstehen Formiat und Dicarbonat:

$$2\,CO_2 + 2K + H_2O = CHKO_2 + KHCO_3.$$

5. Fettsäuren entstehen unter Spaltung des Molecüls bei der Oxydation der Ketone. Man verwendet hierzu am besten Chromsäuremischung und verdünnt die Schwefelsäure um so weniger, je schwieriger die Ketone reagiren.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \text{ (Aceton)} + 3\,O =$$
$$= CH_3 \cdot COOH \text{ (Essigsäure)} + H \cdot CO \cdot OH \text{ (Ameisensäure)}.$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot C_9H_{19} \text{ (Methylnonylketon)} + 3\,O =$$
$$= CH_3 \cdot CO_2H \text{ (Essigsäure)} + CO_2H \cdot C_8H_{17} \text{ (Nonylsäure)}.$$

Durch Electrolyse geeigneter Gemische von Salzen und Estern lassen sich einzelne Fettsäuren gewinnen. (B. **28**, 2429)

6. In ähnlicher Weise erhält man bei der Kalischmelze ungesättigter Säuren unter Zerfall des Molecüls fettsaure Salze; meistens essigsaures Salz und neben diesem ein höheres Homologon:

$$\underset{\text{Oelsaures Kali}}{C_{18}H_{33}O_2K} + HOH + KOH = C_2H_3O_2K + \underset{\text{Palmitinsaures Kali}}{C_{16}H_{31}O_2K} + H_2.$$

$$\underset{\text{Undecylensaures Kali}}{C_{11}H_{19}O_2K} + HOH + KOH = C_2H_3O_2K + \underset{\text{Nonylsaures Kali}}{C_9H_{17}O_2K} + H_2.$$

7. Dicarbonsäuren spalten unter mannigfachen Bedingungen Kohlendioxyde ab und gehen in Monocarbonsäuren über. Am leichtesten zerfallen diejenigen Säuren, in welchen die beiden Carboxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, indem hier schon Erwärmen nicht weit über den Schmelzpunkt genügt:

$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H \text{ (Malonsäure)} = CO_2 + CH_3 \cdot CO_2H \text{ (Essigsäure)}.$$

8. Die mono- und dialkylirten Acetessigester werden durch concentrirte alkoholische Kalilösung in fettsaure Salze, neben Alkohol, umgewandelt:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_{16}H_{33}) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (Cetylacetessigester) $+ 2KOH =$
$= CH_3 \cdot CO_2K$ (Essigs. Kali) $+ C_{17}H_{35} \cdot CO_2K$ (Stearinsaures Kali) $+ C_2H_5 \cdot OH.$
$CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (Dimethylacetessigester) $+ 2KOH =$
$= CH_3 \cdot CO_2K$ (Essigs. Kali) $+ (CH_3)_2CH \cdot CO_2K$ (Isobutters. Kali) $+ C_2H_5OH.$

Chemisches Verhalten der Fettsäuren.

Die chemischen Veränderungen der Fettsäuren erfolgen theils in der Carboxylgruppe, theils im damit verbundenen Kohlenwasserstoffrest.

Wird das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, statt durch Metalle unter Salzbildung (s. o.), durch Alkoholradicale ersetzt, wie durch „Methyl", „Aethyl", „Propyl", dann entstehen die Ester der Fettsäuren, deren hochmoleculare Vertreter man in den natürlichen Wachsarten findet. Bei diesen sind überaus zahlreiche Isomerieen möglich; isomer sind beispielsweise Essigsäuremethylester und Ameisensäureäthylester unter sich und mit der Propionsäure:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH$	$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$	$H \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$
Propionsäure	Essigsäuremethylester	Ameisensäureäthylester

Die Fettsäureester bilden sich schon durch directes Erhitzen der Carbonsäuren mit den Alkoholen: $C_2H_3O \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH = C_2H_3O \cdot OC_2H_5 + H_2O$; diese Reaction ist jedoch stets eine unvollständige oder begrenzte, da sie umkehrbar ist, d. h. die Ester durch viel Wasser zu Säuren und Alkoholen verseift werden; sobald also eine gewisse Wassermenge entstanden ist, verhindert diese die Vollendung der Reaction.

Die Ester werden, analog den Aethern, aus den Säuren und Alkoholen durch Vermittelung von SO_4H_2 oder ClH dargestellt. Ferner entsteht z. B. der Essigester $CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, aus essigs. Natron und Aethylschwefelsäure, oder aus Acetylchlorid und Alkohol, oder beim Durchfliessenlassen einer Mischung von Essigsäure und Alkohol durch eine erhitzte Sulfosäure. Die Ester haben gleich oberhalb ihres Siedepunktes normale Dampfdichte, zeigen also keine Neigung noch im Dampfzustand grössere Molecularcomplexe zu bilden, wie die Carbonsäuren; die Siedetemperaturen der Ester liegen daher auch wesentlich tiefer als die der freien Säuren.

Schon etwas tiefer in's Molecül der Fettsäuren greifen diejenigen Umwandlungen ein, bei denen das Hydroxyl OH der Carboxylgruppe durch andere Atome oder Radicale ersetzt wird. Gerade so, wie man als „Alkoholradical" den in den Alkoholen enthaltenen Kohlenwasserstoffrest — also Alkohol $C_nH_{2n+1} \cdot OH$ weniger Hydroxyl OH — bezeichnet, versteht man unter „Säureradical" das Säuremolecül $C_nH_{2n-1}O \cdot OH$ weniger Hydroxyl OH. Hiernach enthält die Ameisensäure $H \cdot CO \cdot OH$ das einwerthige Radical „Formyl" $H \cdot CO*$, die Essigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ das Radical „Acetyl" $CH_3 \cdot CO*$, die Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot OH$ das Radical „Palmityl" $C_{15}H_{31} \cdot CO*$, u. s. f. In Verbindung mit einem Chloratom bilden diese Atomgruppen die Säurechloride, wie das Acetylchlorid $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$, das Palmitylchlorid $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot Cl$; werden zwei solche Säureradicale durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten, so ergeben sich die Anhydride der einbasischen Säuren, wie das Essigsäureanhydrid $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, welches unter Wasseraufnahme leicht wieder in zwei Molecüle Säurehydrat $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ zerfällt; das Säureradical in Verbindung mit dem Ammoniakrest bildet ein Säureamid, z. B. Acetamid $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$, Palmitamid $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot NH_2$; tritt einfach ein Wasserstoffatom an die Stelle des Hydroxyls im Fettsäuremolecül, so hat man die Aldehyde

vor sich, vom Formaldehyd $H \cdot CO \cdot H$ und Acetaldehyd $CH_3 \cdot CO \cdot H$ bis zum Stearinaldehyd $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot H$; während die Ketone entstehen, sobald das Säureradical sich mit einem Alkoholradical vereinigt, vom Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ bis aufwärts zum Stearon $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$.

Weitere zahlreiche und wichtige Derivate der Fettsäuren bilden sich, wenn die Carboxylgruppe zunächst intact bleibt und der Wasserstoff des damit verbundenen Alkoholradicals C_nH_{2n+1} substituirt wird. So geht die Essigsäure bei der Einwirkung von Chlor successive in Monochloressigsäure $CH_2Cl \cdot CO \cdot OH$, Dichloressigsäure $CHCl_2 \cdot CO \cdot OH$ und Trichloressigsäure $CCl_3 \cdot CO \cdot OH$ über: Substanzen, die man als „Substitutionsproducte" der Essigsäure bezeichnet. Wird der Wasserstoff im „Methyl" der Essigsäure durch Hydroxyl ersetzt, etwa indem man auf die vorstehenden gechlorten Säuren Alkalien oder Wasser einwirken lässt, dann erhält man hydroxylirte Essigsäuren: Glycolsäure $CH_2(OH) \cdot CO \cdot OH$, Glyoxalsäure $CH(OH)_2 \cdot CO \cdot OH$ und, durch $C(OH)_3 \cdot CO \cdot OH$ hindurch in Folge sofortiger Wasserabspaltung, Oxalsäure $CO(OH) \cdot CO \cdot OH$. Der Wasserstoff der Methylgruppe kann ferner noch durch Br, J, —O— (Aldehyd- und Ketonsäuren, s. d.), SH, SO_3H, NH_2, NO_2 und andere einwerthige Radicale ersetzt werden.

Die Möglichkeit von Isomerieen bei derartigen Substitutionsproducten ist schon für die Propionsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$ vorhanden; jenachdem der Wasserstoff der CH_3-gruppe oder derjenige der CH_2-gruppe substituirt wird, gelangt man hier zu völlig verschiedenen Substanzen. Beginnend mit der dem Carboxyl benachbarten CH_2-gruppe, bezeichnet man diese Substitionsproducte als α-, β-, γ-, δ-, ε-Derivate. In diesem Sinne hat man z. B. eine α-Chlorpropionsäure $CH_3 \cdot CHCl \cdot CO \cdot OH$ und eine β-Chlorpropionsäure $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$; ferner eine α-Oxypropionsäure (Gährungsmilchsäure) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot OH$ und eine β-Oxypropionsäure (Hydracrylsäure) $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$.

Einzelne Glieder der Fettsäurereihe.

Ameisensäure (Acidum formicicum) $CH_2O_2 = H \cdot CO \cdot OH$. Die Ameisensäure findet sich in freiem Zustande, nur wenig durch Wasser verdünnt in den Ameisen, Processionsraupen, Brennesseln, Tamarinden, Fichtennadeln, den Früchten des Seifenbaums; in geringer Menge in den Muskeln, der Milz, im Schweiss, im Urin u. s. f. Ihre Entstehung aus $CH_3 \cdot OH$, $CHCl_3$, CNH, CO und CO_2, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ ist bereits bei den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren angeführt. Bei Einwirkung von Natronlauge auf Chloral erhält man Chloroform und ameisensaures Natron. Acrylsäure zerfällt bei der Kalischmelze unter Bildung von ameisensaurem und essigsaurem Kali. Ameisensaures Salz entsteht ferner durch Reduction einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat vermittelst Natriumamalgam, sowie beim Eintragen von Zink und Zinkcarbonat in heisse Kalilauge.

Darstellung. Man benützt hiezu die Spaltung der Oxalsäure $C_2O_4H_2$ in Ameisensäure und Kohlendioxyd, indem man in einer geräumigen Retorte entwässertes Glycerin $C_3H_8O_3$ mit krystallisirter Oxalsäure bis zum Nachlassen der Kohlendioxydentwickelung erwärmt. Hierbei entsteht Monoameisensäureglycerinester oder Monoformin, da die durch Zerfall der Oxalsäure gebildete Ameisensäure $HO \cdot CHO$ sich sofort aetherificirt:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ \dot{C}H\cdot OH \\ \dot{C}H_2\cdot OH \end{matrix} + \begin{matrix} CO\cdot OH \\ \dot{C}O\cdot OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot COH \\ \dot{C}H\cdot OH \\ \dot{C}H_2\cdot OH \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Der Ameisensäureglycerinester wird alsdann durch Zusatz von Wasser oder weiterer krystallwasserhaltiger Oxalsäure verseift, $C_3H_7O_3\cdot CHO + H_2O = C_3H_8O_3 + CO_2H_2$, und es destillirt hierbei eine mehr oder weniger wasserhaltige Ameisensäure über. Da das Glycerin zurückgebildet wird, kann man durch immer wieder frisch zugefügte Oxalsäure den Process sehr lange in Gang halten. — Zur Darstellung wasserfreier Ameisensäure bereitet man entweder das gut krystallisirende, beständige Bleisalz und zerlegt dasselbe bei 100° durch Schwefelwasserstoff, oder man zersetzt das trockene Natronsalz mit der erforderlichen Menge entwässerter Oxalsäure im Wasserbad. Die im letzteren Falle erhaltene ca. 99-procentige Säure trocknet man vollständig durch Borsäureanhydrid.

Die reine Ameisensäure erstarrt bei Gefriertemperatur zu einer krystallinischen Masse die bei + 8·6° schmilzt und bei 100·8° siedet. Das specifische Gewicht ist: $D_{11\cdot4} = 1\cdot2308$; $D_{15\cdot1} = 1\cdot256$; $D_{19\cdot8} = 1\cdot2201$. Sie hat einen scharfen Geruch und erzeugt auf der Haut Blasen. Mit Wasser und Alkohol ist sie in jedem Verhältniss mischbar; mit Wasserdampf verflüchtigt sie sich sehr leicht (das Destillat hat eine vom jedesmaligen Druck abhängende Zusammensetzung). Ameisensäure oder trockene ameisensaure Salze zerfallen beim Erwärmen mit dem 3—4fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung in Wasser und Kohlenoxyd, welch' letzteres leicht an seiner blauen Flamme erkannt wird. Die in der Ameisensäure enthaltene Aldehydgruppe — COH ist Veranlassung, dass beim Erwärmen mit Lösungen von Silbernitrat sofort Silber, von Mercuronitrat Quecksilber ausgeschieden wird. Zum Nachweis ist für die Ameisensäure sonach das Silbersalz nicht geeignet, wohl aber das Bleisalz, dessen Bleibestimmung man ausführt; die Ameisensäure selbst titrirt man, indem man sie im Wasserbad 1 Stunde mit normaler Sublimatlösung erwärmt und den Sublimatüberschuss mit Jodkalium titrirt.

Sämmtliche ameisensauren Salze oder Formiate sind in Wasser löslich.

Ammoniumformiat, $CHO\cdot ONH_4$. Monocline Krystalle, die bei 100° unter Ammoniakverlust schmelzen und beim raschen Erhitzen auf 180° fast ganz in Formamid und Wasser zerfallen. Natriumformiat, $CHO\cdot ONa + H_2O$. Auch wasserfrei (Smp. 200°) krystallisirend. Zerfällt bei 400° in Oxalat und Wasserstoff: $2CHO\cdot ONa = C_2O_4Na_2 + H_2$. Kaliumformiat, $CHO\cdot OK$. Rhombische Säulen. Smp. 150°. Zerfliesslich, aber schwer in Alkohol löslich. Calciumformiat, $(CHO\cdot O)_2Ca$. Rhombisch. Löslich in 8—10 Thln. Wasser; nicht löslich in Alkohol, worauf eine Trennung von Chlorcalcium und Calciumnitrat beruht. Baryumformiat, $(CHO\cdot O)_2Ba$. Rhombisch. Löslich in 4—5 Thln. Wasser, nicht löslich in Alkohol. Mercuroformiat, $(CHO\cdot O)_2Hg_2$. Glänzende Schuppen, lösl. in 250 Th. Wasser von 17°. Durch heisses Wasser zersetzlich: $(CHO\cdot O)_2Hg_2 = 2Hg + CO_2 + CH_2O_2$. Bleiformiat, $(CHO\cdot O)_2Pb$. Glänzende rhombische Nadeln oder Prismen. Bei 16° in 63 Thln. Wasser löslich; leicht in der Wärme. In Weingeist unlöslich (Unterschied von Bleiacetat). Die wässrige Lösung verliert beim Kochen Ameisensäure (basische Salze); das trockene Salz zerfällt bei 190°. Silberformiat, $CHO\cdot OAg$. Krystallinischer, rasch sich zersetzender Niederschlag. Methylformiat (Ameisensäuremethylester). $CHO\cdot OCH_3$. Smp. — 108°; Sdp. 32·3°. $D_0 = 0\cdot9984$. Aethylformiat, $CHO\cdot OC_2H_5$. Flüssig; Sdp. 54·4°. Bei 18° im 9fachen Gewichte Wasser löslich. $D_0 = 0\cdot9376$. Normalpropylformiat, $CHO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Flüssig; Sdp. 81°. $D_0 = 0\cdot9184$. Normalbutylformiat, $CHO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Flüssig; Sdp. 105°. $D_0 = 0\cdot9058$.

Essigsäure (Eisessig, Acidum aceticum) $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot OH$. Schon im Alterthum aus weingeistigen Lösungen in verdünnter Form gewonnen, von Berzelius 1814 analysirt, 1843 von Kolbe in Form der Trichloressigsäure, deren Reducirbarkeit zu Essigsäure man schon kannte, synthetisch dargestellt. Die Essigsäure findet sich im pflanzlichen und thierischen Organismus nur äusserst spärlich. Auf künstlichem Wege entsteht sie aus Aethylalkohol und Aldehyd durch Oxydation, aus Trichloräthan $CH_3 \cdot CCl_3$, aus Methylcyanid $CH_3 \cdot CN$, aus CO und $CH_3 \cdot ONa$ bei 160°, aus CO_2 und Natriummethyl, bei der Oxydation zahlreicher Ketone, beim Schmelzen ungesättigter oder sauerstoffreicher organischer Säuren mit Kalihydrat, aus Malonsäure in der Wärme, bei der sog. Säurespaltung des Acetessigesters, bei der trockenen Destillation von Holz, Stärke u. s. f.

Zu ihrer Darstellung sättigt man die bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltene wässrige Lösung, welche neben Holzessig namentlich noch Holzgeist und etwas Aceton enthält, mit Kalk, destillirt Holzgeist und Wasser ab, trocknet, röstet schwach zur Zerstörung der Beimengungen und destillirt mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Zur Bereitung des wasserfreien Eisessigs führt man das Kalksalz ins Natronsalz über und destillirt ein Molecül dieses letzteren mit einem Molecül Schwefelsäure. Die letzten Spuren von Wasser kann man leicht durch Erstarrenlassen beseitigen, da die Essigsäure ganz wasserfrei auskrystallisirt. Laubhölzer geben eine bessere Ausbeute (ca. 6 Proc.) an Holzessig, als Nadelhölzer (2—3 Proc.).

Weitaus die meiste Essigsäure wird durch die Schnellessigfabrication gewonnen, indem man einen 3 bis 10 Proc. Alkohol enthaltenden Weingeist bei 30—35° durch mit Rothbuchenholzspänen gefüllte Essigständer von 2 bis 4 Meter Höhe langsam hindurch sickern lässt, während unten im Umkreise des Fasses gebohrte Luftzuglöcher die Luft ein- und unter Abgabe ihres Sauerstoffs nach oben strömen lassen. Dabei wird unter Mitwirkung niederer Organismen, des Mycoderma aceti, durch die Essiggährung der Alkohol vom Luftsauerstoff in Aldehyd und Essigsäure übergeführt. — Auch durch directe Aussaat des Essigpilzes in schwachen Weingeist, dem bereits etwas Essig und kleinen Mengen von Nährsalzen zugesetzt worden sind, wird die Essigsäure, obwohl weniger vortheilhaft, gewonnen. — Man hat ferner als Sauerstoffüberträger an den Alkohol Platinschwamm oder Platinmohr vorgeschlagen.

Die reine Essigsäure, Eisessig genannt, bildet eine grossblättrig krystallinische Masse, welche bei + 16·75° schmilzt und bei 118° siedet. Ihr specifisches Gewicht ist: $D_0 = 1{\cdot}0800$; $D_{15} = 1{\cdot}0607$; $D_{20} = 1{\cdot}0514$. Sie riecht stechend sauer und wirkt ätzend. Sie ist hygroskopisch und mit Wasser anfänglich unter Contraction und Erhöhung des specifischen Gewichts, mischbar: das hierbei beobachtete Dichtigkeitsmaximum (bei einem Gehalt von etwa 77 Proc. Essigsäure) entspricht einem Hydrat $C_2H_4O_2 + H_2O = CH_3 \cdot C(OH)_3$. Bei fortgesetztem Wasserzusatze nimmt das specifische Gewicht wiederum ab, so dass eine 50procentige Essigsäure wieder das specifische Gewicht des Eisessigs hat. Um die Stärke einer wässrigen Essigsäure zu bestimmen, benutzt man daher als einzig sicheres Verfahren die Titration mit Normalalkalilösung.

Die Essigsäure wird schon an ihrem Geruch erkannt; trockene Acetate liefern mit Alkohol und Schwefelsäure den flüchtigen und charakteristisch riechenden Essigäther; Eisenchlorid setzt sich mit neutralen Acetaten zu blutroth gefärbtem löslichem Ferriacetat um, das beim Kochen der wässrigen Lösung basisches Eisenoxydsalz ab-

scheidet; Arsentrioxyd gibt beim Glühen mit Kaliumacetat einen durchdringenden Kakodylgeruch. Die Essigsäure reducirt Quecksilberoxydulsalze weit weniger leicht als die Ameisensäure, und Silbersalze nur äusserst schwierig, sodass essigsaures Silber sich aus nicht zu heissem Wasser umkrystallisiren lässt und seine Silberbestimmung zum Nachweis der Essigsäure dient.

In Wasser sind alle essigsauren Salze (Acetate) löslich.

Ammoniumacetat, $C_2H_3O_2 \cdot NH_4$. Krystallinisch; in Wasser höchst löslich; zerfällt beim Erhitzen theilweise in Wasser und Acetamid. Natriumacetat, $C_2H_3O_2 \cdot Na + 3\ H_2O$. Monocline Säulen; Schmp. 59°; bei mittlerer Temperatur in 3 Thln. Wasser oder in 3 Thln. Alkohol löslich. Kaliumacetat, $C_2H_3O_2 \cdot K$. Zerfliesslich und in Alkohol leicht löslich. Das saure Kaliumacetat $C_2H_3OK + C_2H_4O_2$ bildet bei 148° schmelzende Prismen, die bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zerfallen. Calciumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O$. Feine in Wasser leicht lösliche Nadeln; wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt. Baryumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle; in Alkohol sehr schwer löslich. Bleiacetat, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3\ H_2O$. Monocline verwitternde Krystalle; von süsslichem Geschmack aber giftig. Bleizuckerlösung gibt mit Bleiglätte basisch. Bleiessig, $(C_2H_3O_2)_2Pb + PbO_2H_2$, der in Nadeln krystallisirt, alkalisch reagirt und durch CO_2 zerlegt wird. Kupferacetat, $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$. Tief blaugrüne, monocline Säulen in ca. 15 Theilen Wasser löslich. Basische Kupferacetate bilden den sogenannten Grünspan, z. B. $C_2H_3O_2 \cdot Cu \cdot OH + 2^1/_2\ H_2O$. Das Schweinfurtergrün ist ein in Wasser unlösliches Doppelsalz $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot 3\ Cu(AsO_2)_2$. Silberacetat, $C_2H_3O_2 \cdot Ag$. Glänzende, flache Nädelchen, in 98 Theilen Wasser von 14° löslich. Sehr geeignet, um mit Hilfe der Silberbestimmung die Abwesenheit höherer homologer Fettsäuren festzustellen. Methylacetat, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. Flüssigkeit; Siedp. 57·5°. $D_0 = 0{\cdot}9562$. Aethylacetat, Essigäther, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Angenehm riechende Flüssigkeit, Siedp. 77°. $D_0 = 0{\cdot}9239$. Löslich in 17 Theilen Wasser bei 18°. Zerfällt in der Glühhitze in Essigsäure und Aethylen. Normalpropylacetat, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssig; Siedp. 101°. $D_0 = 0{\cdot}9091$. Aethylenmonoacetat, $CH_2(OH) \cdot CH_2(C_2H_3O_2)$. Flüssig; mit Wasser mischbar Sdp. 182°. Aethylendiacetat, $CH_2(C_2H_3O_2) \cdot CH_2(C_2H_3O_2)$. Flüssig; in 7 Theilen Wasser löslich; Sdp. 187°. Triacetin, $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. Spurenweise in Fetten; Sdp. 268°; in 5·6 Theilen Wasser bei 27° löslich.

Bekannt und zur Trennung der betreffenden normalprimären Alkohole durch fractionirte Destillation sehr geeignet sind ferner die folgenden Ester der Essigsäure:

Formel	Flüssig Sdp. (760 mm)	Formel	Smp.	Sdp. (15 mm)
n-Butylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_4H_9$	126°	n-Decylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{10}H_{21}$	—	126°
n-Amylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_5H_{11}$	149°	n-Dodecylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{12}H_{25}$	—	151·5°
n-Hexylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_6H_{13}$	170°	n-Tetradecylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{14}H_{29}$	12–13°	176·5°
n-Heptylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_7H_{15}$	191·5°	n-Hexadecylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{16}H_{33}$	22–23°	200·5°
n-Octylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_8H_{17}$	208°	n-Octadecylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{18}H_{37}$	31°	223°

Mannithexacetat, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Krystallisirt aus Eisessig. Smp. 119°. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether unlöslich.

Dulcithexacetat, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Smp. 171°. In Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

Propionsäure (Acidum propionicum), $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO\,OH$, wird entweder aus Propionitril (s. o.) oder durch Oxydation von Propylalkohol mit Chromsäuremischung gewonnen. Sie entsteht ferner durch Reduction von Acrylsäure oder Milchsäure, durch CO_2-abspaltung aus Bernsteinsäure. Bei starker Abkühlung krystallinisch; schmilzt bei — 23°

und siedet bei 140·7°. $D_0 = 1·0168$. Der Geruch ist stechend wie beim Eisessig, schon an Buttersäure erinnernd. Mit Wasser ist die Säure in jedem Verhältniss mischbar, wird jedoch aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium als Oel abgeschieden (daher „Propionsäure" = erste ölige Säure). Die propionsauren Salze (Propionate) sind sämmtlich in Wasser löslich.

Baryumpropionat, $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$. Gut krystallisirend, aber in Wasser leicht löslich. Silberpropionat, $C_3H_5O_2 \cdot Ag$. Blätter oder Nadeln, in 119 Theilen Wasser von 18° löslich; wird wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Nachweisung der Propionsäure vermittelst der Silberbestimmung benutzt. Methylpropionat, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. Flüssig; Sdp. 79·9°; $D_0 = 0·9384$. Aethylpropionat, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Flüssig. Sdp. 99°; $D_0 = 0·9139$.

Buttersäure $C_4H_8O_2$. 1. Normale Buttersäure, Gährungsbuttersäure (Acidum butyricum), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$, findet sich im freien Zustande und an Glycerin gebunden in pflanzlichen und thierischen Organismen oder Säften; als Glycerid in der Butter zu etwa 2 Procent. Als Hexylester ist sie in den Früchten von Heracleum giganteum enthalten, als Octylester in denjenigen von Pastinaca sativa. Bildet sich bei der Fäulniss neutraler Flüssigkeiten, des Käses und feuchten Fibrins; durch Gährung aus Milchsäure, Zucker und Stärke.

Löst man 180 *gr* Zucker in 6 Liter Wasser, setzt 0·1 *gr* Calciumphosphat, 0·02 *gr* Magnesiumsulfat, 1 *gr* Chlorammonium, 70 *gr* Calciumcarbonat zu, erhitzt auf 110°, und bringt nach dem Erkalten eine reine Aussaat von bacillus butylicus oder bacillus subtilis (B. 11, 49 u. 53) hinzu, dann erhält man 42 *g* reine Buttersäure. Oder: man fügt zu 5 *kg* Stärke, die man mehrere Stunden mit 60 *kg* Wasser aufgekocht hat, nach dem Erkalten 60 *gr* Malz in 2 *kg* Milch zerrührt, 1 *kg* zerhacktes Fleisch und 2 *kg* Kreide hinzu und lässt einige Wochen bei 25—30° stehen, bisweilen umrührend; man filtrirt, erhitzt zum Sieden, filtrirt das in der Hitze auskrystallisirte Calciumbutyrat warm ab und zerlegt durch Salzsäure.

Die Buttersäure ist oberhalb + 2° flüssig, besitzt einen höchst widerlichen Geruch, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht und siedet für sich bei 162·5°. $D_0 = 0·9886$. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Die normalen buttersauren Salze (Butyrate) sind auch noch alle in Wasser löslich.

Baryumbutyrat, $(C_4H_7O_2)_2\,Ba + 4H_2O$. In Alkohol weit löslicher als die propion-, essig- und ameisensauren Barytsalze. Calciumbutyrat, $(C_4H_7O_2)_2\,Ca + H_2O$. In der Wärme schwerer löslich als in der Kälte, sodass beim Kochen der bei 0° gesättigten Lösung 23 Proc. des Salzes blättrig krystallinisch ausfallen; die Ausscheidung beginnt schon in gelinder Wärme. Silberbutyrat, $C_4H_7O_2Ag$, in kaltem Wasser schwer löslich. Methylbutyrat, $C_4H_7O_2 \cdot CH_3$. Flüssig; Sdp. 102°; $D_0 = 0·9194$. Aethylbutyrat $C_4H_7O_2 \cdot CH_3$. Flüssig, Sdp. 120°; $D_0 = 0·8996$.

2. Isobuttersäure (Acidum isobutyrium) $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot OH$. Findet sich nicht gerade häufig, so im Johannisbrod, der Wurzel von Arnica montana, dem Römisch-Kamillenöl. Dargestellt wird sie, indem man in ein Gemisch von 3 Thl. Isobutylalkohol mit 5,4 Thl. Schwefelsäure und 15 Thl. Wasser unter guter Kühlung langsam 4 Thle. feingepulvertes Kaliumbichromat einträgt; der hierbei entstehende Isobutylester wird abgehoben und durch sein halbes Gewicht Kalihydrat, unter Zusatz von 10 pCt. Wasser, verseift. Die Isobuttersäure gleicht ihrem Isomeren, riecht indessen weniger widerlich. Sdp. 154°. $D_0 = 0·9651$. Im Unter-

schied von der Normalbuttersäure braucht sie zu ihrer Lösung bei 20° das fünffache Gewicht Wasser. Die isobuttersauren Salze (Isobutyrate) sind im Wasser leichter löslich, als ihre Isomeren.

Calciumisobutyrat, $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$. In kaltem Wasser schwerer löslich als in heissem. Silberisobutyrat, $C_4H_7O_2 \cdot Ag$. Charakteristische Blättchen, in 108 Thln. Wasser von 16° löslich. Methylisobutyrat, $C_4H_7O_2 \cdot CH_3$. Flüssig; Sdp. 92°; $D_0 = 0.9112$. Aethylisobutyrat, $C_4H_7O_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig; Sdp. 110°; $D_0 = 0.8904$.

Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$ ist in den 4 theoretisch vorgesehenen Modificationen bekannt.

1. Normale Valeriansäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$. Künstlich aus normalem Butylcyanid. Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit, jedoch erst in 27 Vol. Wasser von 16° löslich. Schmilzt bei — 20° und siedet bei 186·4°. $D_0 = 0·9562$.

2. Isovaleriansäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Rein wird dieselbe durch Verseifen von Isobutylcyanid erhalten. In den Wurzeln von Valeriana officinalis, Angelica Archangelica; in Beeren und Rinde von Viburnum opulus, in Thransorten. Dargestellt wird die gewöhnliche, etwas Methyläthylessigsäure enthaltende Valeriansäure theils aus der Baldrianwurzel, theils durch Oxydation des Fuselöls. Die Isovaleriansäure ist eine widerlich riechende Flüssigkeit, die bei 176.3° siedet. $D_0 = 0.9467$.

3. Methyläthylessigsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Neben der vorigen (s. o.). Lässt sich künstlich z. B. aus Methyläthylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, darstellen. Die Methyläthylessigsäure enthält ein mit 4 verschiedenen Radicalen ($CH_3 \cdot CH_2$, H, (CH_3), CO_2H) verbundenes, sog. asymmetrisches Kohlenstoffatom, entsprechend dem optisch activen Amylalkohol, durch dessen Oxydation sie auch entsteht; demgemäss kennt man auch sowohl eine rechtsdrehende (B. 27, R. 886), als eine linksdrehende (B. 29, 52) Modification der Säure. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 177°; $D_{21} = 0·941$. Das Silbersalz bildet einen voluminösen, aus Wasser krystallisirbaren Niederschlag.

4. Trimethylessigsäure. $(CH_3)_3C \cdot CO_2H$. Man führt tertiäres Butyljodid $(CH_3)_3 \cdot CJ$ in's Cyanid über und verseift dieses. Regulär krystallinisch; Smp. 35°; Sdp. 164°; riecht stechend sauer und löst sich bei 20° im 40-fachen Gewichte Wasser. Sie bildet mit besonderer Leichtigkeit charakteristische saure Salze. Das Silbersalz lässt sich aus kochendem Wasser krystallisiren.

Hexylsäuren $C_6H_{12}O_2$. Vorausgesehen sind acht Isomerieen, von welchen die folgenden bekannt sind.

1. Normale Capronsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$. Entsteht bei der Gährung von Zucker mit Käse neben Buttersäure; von der letzteren wird sie durch Fractioniren und Waschen des höher siedenden Antheils mit Wasser, welches die Capronsäure nur sehr wenig löst, getrennt. In der Natur findet sie sich als ölige Flüssigkeit von nicht sehr starkem, unangenehmem Geruch, die in einer Kältemischung erstarrt. Smp. — 1·5°; Sdp. 205°; $D_0 = 0.9450$. Das Barytsalz löst sich bei 11·5° in 8·3 Thln. und bei 21—22° in 12 Thln. Wasser. Aethylcapronat siedet bei 168°.

2. Isobutylessigsäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Soll in einigen Fetten (Kuhbutter, Cocosbutter) vorkommen. Wird durch Kochen

von Isoamylcyanid mit alkoholischem Kali dargestellt. Unangenehm riechendes Liquidum; Sdp. 200°; $D_{20} = 0{\cdot}925$.

3. Methylpropylessigsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Aus Methylpropylcarbinoljodid durch das Cyanid hindurch. Aus Isosaccharin mit Jodwasserstoff und Phosphor. Sdp. 195°; $D_0 = 0{\cdot}9414$.

4. β-Methyläthylpropionsäure, $(CH_3)CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus dem activen Alkohol des Römisch-Kamillenöls. Sdp. 196°. Rechtsdrehend. Auch in inactiver Form bekannt. B. **26**, R. 931; **28**, R. 642.

5. Diäthylessigsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Aus Diäthylessigester, aus α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ beim Erhitzen neben Aldehyd u. s. f. Sdp. 190°; $D_0 = 0.9355$.

6. Dimethyläthylessigsäure, $(CH_3)_2C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Aus Dimethyläthylcarbinoljodid durch das Cyanid. Smp. — 14°; Sdp. 187°.

7. Methylisopropylessigsäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Aus dem Methylisopropylcarbinoljodid. Oel. Sdp. 189°.

Normale Heptylsäure, Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$. Von den 17 theoretisch möglichen Heptylsäuren sind nur wenige genau untersucht; die wichtigste ist die normale Säure. Dieselbe kann aus normalem Hexylcyanid oder normalem Heptylalkohol erhalten werden; dargestellt wird sie aus ihrem leicht zugänglichen Aldehyd, dem Oenanthol, indem man dieses in Mengen von 1—200 *gr* mit 2 Thln verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure 1.4 sp. Gew. mit 2 Vol. Wasser) bis zum Beginn der Reaction erwärmt, dann sofort durch Einsenken der Retorte in Wasser kühlt und dieses nach dem Nachlassen der Reaction wiederholt um schliesslich noch einige Zeit unter Rückfluss zu erwärmen. Gereinigt wird die Säure durch Rectification im stark luftverdünnten Raume und durch das Barytsalz hindurch. Sie bildet sich auch bei der Reduction der Glucosecarbonsäure. Smp. — 10·5°; Sdp. 223°; $D_0 = 0.9313$. Das Barytsalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$, löst sich bei 22° in 64 Thln. Wasser. Methylheptylat, $C_7H_{13}O_2 \cdot CH_3$, siedet bei 173.5°; Aethylheptylat, $C_7H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$, bei 188°. — Isoheptylsäure (Methylnormalbutylessigsäure), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Das aus dem secundären Hexyljodid (aus Mannit) gewonnene Nitril wird anhaltend mit alkoholischem Kali gekocht. Noch bei — 20° flüssig. Sdp. 212°; $D_0 = 0{,}9305$. $(C_7H_{13}O_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 30 Thle. wasserfreies Salz. Isoheptylsäure entsteht durch Reduction der Fructosecarbonsäure, was von Interesse für die Constitution der Zucker ist.

Normale Octylsäure (Caprylsäure), $C_8H_{16}O_2$. Findet sich in Fuselölen und als Glycerid in vielen Fetten. Aus Octylalkohol durch Oxydation. Zu ihrer Darstellung verseift man Cocostalg und destillirt die Seifenlösung nach Schwefelsäurezusatz; das zwischen 220 und 240° Uebergehende wird durch Umkrystallisation des Barytsalzes, wobei capronsaurer Baryt gelöst bleibt, gereinigt. Schwach riechende, blättrig krystallinische Masse, die bei 16·5° schmilzt und bei 237° siedet. $D_{20} = 0{\cdot}9139$. In der Kälte ist die freie Säure in Wasser fast unlöslich. Das Barytsalz $(C_8H_{15}O_2)_2Ba$ braucht zu seiner Lösung bei 20° = 161 Thle. Wasser. Methyloctylat $C_8H_{15}H_2 \cdot CH_3$ siedet bei 194°; Aethyloctylat bei 208°.

Es wurde bereits auf die bemerkenswerthen Thatsache hingewiesen, dass in den Fetten bisher fast nur Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl nachgewiesen werden konnten. Alle diese natürlich vorkommenden höheren Homologen der Ameisensäure besitzen normale Structur d. h. ihre Formel zeigt sämmtliche Kohlenstoffatome unverzweigt verkettet. Schon das regelmässige Ansteigen der Schmelz- und Siedepunkte in dieser Körperreihe (s. d. Tab.) lässt dieselbe als einheitliches Ganzes erscheinen. Auf rein chemischem Wege, soweit dieses überhaupt möglich ist, wurde die Zusammengehörigkeit der niederen Fettsäuren, bis zur Nonylsäure aufwärts, durch ihren synthetischen Aufbau (Lieben) festgestellt. Man kommt mit Hilfe der Cyanidsynthese vom Methylalkohol zur Essigsäure, von dieser durch den Aldehyd zum Aethylalkohol u. s. f.

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} \rightarrow CH_3Br \rightarrow CH_3CN \rightarrow \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3CO_2H} \rightarrow CH_3COH \rightarrow \underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3CH_2OH}$$

Die Einheitlichkeit der Reihe der höheren Fettsäuren wurde durch den sucessiven Abbau des Molecüls von der Stearinsäure $C_{27}H_{35}\cdot CO\cdot OH$ bis zur Nonylsäure $C_8H_{17}CO\cdot OH$ nachgewiesen. Durch Destillation mit Baryumacetat geht stearinsaurer Baryt leicht in das Methylheptadecylketon, $C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot CH_3$, über. Dieses liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung neben Essigsäure Margarinsäure, $C_{16}H_{33}\cdot CO\cdot OH$, deren Barytsalz bei der Destillation mit Baryumacetat das Methylhexadecylketon, $C_{18}H_{33}\cdot CO\cdot CH_3$, gibt. Die Oxydation des letzteren führt zu Essigsäure und Hexadecylsäure, $C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot OH$, welche identisch ist mit der gewöhnlichen Palmitinsäure. Vermittelst mehrfacher Wiederholung dieser Operationen gelangt man durch die Tetradecylsäure (= Myristinsäure) Dodecylsäure (= Laurinsäure) und Decylsäure (= Caprinsäure) hindurch zur Nonylsäure, deren normale Natur mit Sicherheit festgestellt ist. Die Uebersicht über diese ganze Versuchsreihe ergibt sich aus beifolgende Tabelle. — Diese Ergebnisse werden bestätigt durch den Abbau der Fettsäuren durch ihre Amide hindurch; letztere werden durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung in die nächst tieferen Amine umgewandelt, welche bei weiterer Einwirkung von Brom- und Natronlauge unter Wasserstoffabspaltung in's Nitril der entsprechenden tieferen Säuren übergehen. So hat man den freilich etwas umständlichen Reactionscyclus:

$C_9H_{18}O_2$	$C_8H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$	$C_8H_{17}\cdot NH_2$	$C_7H_{15}\cdot CN$	$C_7H_{15}\cdot CO\cdot OH$
Nonylsäure	Nonylamid	Octylamin	Octonitril	Caprylsäure

Man ist auf diesem Wege von der Nonylsäure weiter abwärts bis zur Valeriansäure gelangt.

Normale Nonylsäure, Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$. Ist im flüchtigen Oel der Blätter von Pelargonium roseum enthalten; entsteht bei der Oxydation von Oelsäure, Stearolsäure und Rautenölketon mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung. Sie ist ferner erhalten worden aus dem Cyanid des normalen Octylalkohols und aus Normalheptylacetessigäther. Zur Darstellung grösserer Mengen dient ausschliesslich die Kalischmelze der Undecylensäure; diese wird mit dem 3—4 fachen Gewichte Kalihydrat und wenig Wasser unter Umrühren erhitzt; sobald kein Wasserdampf mehr entweicht, kommt die bei höherer Temperatur schmelzende Masse in gleichmässigen Fluss und entwickelt 2—3 Stunden beträchtliche Mengen Wasserstoff. Man löst zuletzt die erkaltende Schmelze in Wasser, zersetzt das Filtrat durch Salzsäure und rectificirt im luftverdünnten Raume. Die Säure, durch scharfes Auspressen in der Kälte völlig rein erhalten, schmilzt bei 12·5°, siedet unter 100 *mm* bei 186° und unter gewöhnlichem Druck bei 254°. Die geschmolzene Säure hat das specif. Gewicht $D_{12\cdot5} = 0{\cdot}9109$; $D_{17\cdot5} = 0{\cdot}9068$; $D_{99\cdot3} = 0{\cdot}8433$.

Das Barytsalz ist auch in heissem Wasser schwer löslich. Methylnonylat, $C_8H_{17}O_2\cdot CH_3$ siedet bei 214°; Aethylnonylat, $C_9H_{17}O_2\cdot C_2H_5$, bei 228°.

Successiver Abbau der höheren Fettsäuren durch die Methylketone.

Fettsäure	Formel	Formel	Keton
Stearinsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CO \cdot CH_3$	Methylheptadecylketon
Margarinsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CO \cdot CH_3$	Methylhexadecylketon
Palmitinsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CO \cdot CH_3$	Methylpentadecylketon
Pentadecylsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CO \cdot CH_3$	Methyltetradecylketon
Myristinsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CO \cdot CH_3$	Methyltridecylketon
Tridecylsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 (CH_2)_{11} \cdot CO \cdot CH_3$	Methyldodecylketon
Laurinsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO \cdot CH_3$	Methylundecylketon
Undecylsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CO \cdot CH_3$	Methyldecylketon
Caprinsäure	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot CH_3$	Methylnonylketon
Nonylsäure	$CH_3 (CH_2)_7 \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CH_3$	Methyloctylketon

Normale Decylsäure, Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$. Kommt als Glycerid in Fetten vor und findet sich als Amylester im Fuselöl, welches auch zu ihrer Gewinnung dient. Sie ist erhalten worden bei der Destillation der Oelsäure, aus Octylacetessigester und aus Methyldecylketon. Blättrig krystallinische in der Kälte sehr schwach riechende Masse, die bei 31·4° schmilzt, unter 15 *mm* bei 153°, unter 100 *mm* bei 201·5° und unter gewöhnlichem Druck bei 270° siedet. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck erleidet sie bereits merkliche Veränderung und darf deshalb wie ihre sämmtlichen höheren Homologen nur unter vermindertem Druck destillirt werden. In kaltem Wasser ist die Säure fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. In Wasser sind nur die Alkalisalze leicht löslich.

Das Barytsalz $(C_{10}H_{19}O_2)_2$ Ba, wird auch von siedendem Wasser sehr schwer aufgenommen. Methyldecylat, $C_{10}H_{19}O_2 \cdot CH_3$, siedet bei 224°; Aethyldecylat, $C_{10}H_{19}O_2 \cdot C_2H_5$, bei 245°.

Normale Undecylsäure, $C_{11}H_{22}O_2$. Ist bis jetzt, wie ihre höheren Homologen mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, in natürlichen Glyceriden nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Künstlich wurde sie dargestellt durch Reduction der Undecylensäure vermittelst Jodwasserstoff (Sdp. 127°) und rothem Phosphor bei 200—220°; ferner durch

Oxydation des Methylundecylketons. Die reine Säure bildet eine schuppige, leicht aufblätternde Krystallmasse, die bei 28·5° schmilzt und unter 100 *mm* bei 214° siedet. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Aether und besonders in Alkohol leicht löslich.

Normale Dodecylsäure, Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$. Findet sich als Glycerid in zahlreichen Fetten, als Cetylester im Wallrath. Zur Darstellung verseift man Lorbeeröl durch Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge, zersetzt die Seife durch Kochen mit Salzsäure, destillirt die freie Fettsäure unter vermindertem Druck ab, solange das Destillat noch rasch erstarrt, rectificirt einigemale mit Thermometer und presst in der Kälte scharf aus. Die Laurinsäure bildet eine perlmutterglänzende, blättrig krystallinische Masse, welche bei 43·6° schmilzt, geschmolzen das specif. Gewicht $D_{43·6} = 0·8750$ hat, unter 15 *mm* bei 176° und unter 100 *mm* bei 227·5° siedet. Mit Ausnahme der Alkalisalze, welche sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol jedoch schwierig lösen, sind alle Salze der Laurinsäure in Wasser schon sehr schwer löslich, indem sie bei gewöhnlicher Temperatur bereits ihr mehrtausendfaches Gewicht Wasser zur Lösung brauchen. Für die höheren Homologen der Fettsäurereihe nimmt diese Schwerlöslichkeit der Salze noch stetig zu.

Aethyllaurinat, $C_{12}H_{23}O_2 \cdot C_2H_5$, erstarrt bei — 10° und siedet bei 269°. Trilaurin, $C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$ findet sich in den Lorbeeren, in den Pichurimbohnen, im Cocosnussöl und bildet im kalten Alkohol schwer lösliche Nadeln. Smp. 45°.

Normale Tridecylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$. Bildet sich neben Essigsäure bei der Oxydation von Methyltridecylketon mit Chromsäuremischung. Leicht aufblätternde schuppige Krystallmasse. Smp. 40·5°. Sdp. 238·5° bei 100 *mm*.

Normale Tetradecylsäure, Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$. Findet sich als Glycerid in der Muscatbutter (aus Myristica moschata); ferner als Cetylester im Wallrath; bildet sich beim Schmelzen von Stearolsäure mit Kalihydrat. Sie wird durch Rectification im luftverdünnten Raume gereinigt. Blättrig krystallinische, leicht zerreibliche Masse; Smp. 53·8°. Sdp. 196·5° unter 15 *mm*; 250·5° unter 100 *mm*; das specif. Gewicht der Säure beträgt im flüssigen Zustande $D_{53·8} = 0·8622$. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die Salze in Wasser und Alkohol äusserst schwer löslich und werden als pulverige, amorphe oder mikrokrystallinische Niederschläge erhalten.

Aethylmyristat, $C_{14}H_{27}O_2 \cdot C_2H_5$ bildet eine in der Kälte erstarrende Flüssigkeit. Trimyristin, $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$, findet sich in der Muscatbutter, im Otobafett etc.; es ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 55°.

Normale Pentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_2$. Ist bisher mit Sicherheit nur auf künstlichem Wege, durch Oxydation des Methylpentadecylketons erhalten worden. Perlmutterglänzende Schuppen, Smp. 51°; Sdp. unter 100 *mm* 260°.

Normale Hexadecylsäure, Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$. Bildet als Ester des Glycerins, häufig neben Stearin und Oleïn, einen Hauptbestandtheil der pflanzlichen und thierischen Fette. So findet sie sich namentlich im Palmöl, im japanischen Wachs, im chinesischen Talg. Als Cetylester ist sie Hauptbestandtheil des Wallraths, an Myricylalkohol gebunden trifft man sie im Bienenwachs u. s. f. Aus Cetylalkohol wird sie durch Erhitzen desselben mit Natronkalk auf 270° erhalten; aus Oelsäure und Elaïdinsäure entsteht sie bei der Kalischmelze bei 290—320°.

Zur Darstellung der reinen Palmitinsäure ist das Myrtenwachs (vom Myrica cerifera) geeignet; am leichtesten jedoch erhält man eine grössere Menge derselben aus

dem sog. japanischen Wachs. Man verseift drei Theile dieses grösstentheils aus Palmitin bestehenden Pflanzenfettes mit einer Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 1 Theil Wasser (schwächere Kalilösungen verseifen nur langsam) durch kurzes Erhitzen, zersetzt die erhaltene Seife mit warmer Salzsäure und rectificirt die Palmitinsäure ein- oder zweimal im luftverdünnten Raume. Durch vorsichtiges Arbeiten kann dieselbe so ohne Anwendung von Krystallisationsmitteln und selbst ohne Pressen sofort völlig rein und bei 62° schmelzend erhalten werden; zur Beseitigung kleiner Beimengungen genügt hier und in ähnlichen Fällen eine Krystallisation der rohen Palmitinsäure aus dem etwa dreifachen Gewichte 70—75procentigen Weingeistes und Auspressen des in der Kälte (bei ca. 10°) ausgeschiedenen Krystallbreis. — Technische Verwendung findet wohl die Kalischmelze der Oelsäure; um die Masse auch bei Verwendung des billigeren Natronhydrats flüssig zu halten, setzt man dem Gemisch von Natronlauge und Oelsäure Paraffin zu. Will man die Palmitinsäure (und ebenso die Stearinsäure) aus Gemischen von Fettsäuren isoliren, so bedient man sich am zweckmässigsten der Fractionirung im stark luftverdünnten Raume. Sehr zeitraubend ist das vor Einführung der Vacuumdestillation benutzte Verfahren der Trennung von anderen Homologen durch fractionirte Fällung. Man löst zu dem Zwecke das zur Entfernung von Oelsäure aus Weingeist umkrystallisirte Gemenge der Fettsäuren in heissem Alkohol und setzt eine kochende alkoholische Lösung von Bleiacetat (ca. 0·3 Gewichtstheile des Säuregemisches), oder Baryumacetat (ca. 0·15 Gewichtstheile) zu. Nach dem Erkalten filtrirt man den Niederschlag welcher alle höheren Fettsäuren enthält ab, scheidet die im Filtrat befindliche Fettsäure durch einen Ueberschuss von Acetat aus, zerlegt den neuen Niederschlag durch Salzsäure und krystallisirt die in Freiheit gesetzte Fettsäure um, bis der Schmelzpunkt constant bei 62° liegt.

Die Palmitinsäure bildet eine blendend weisse, geruch- und geschmacklose, schuppige oder blätterige krystallinische Masse, die in Wasser ganz unlöslich, in 10·7 Theilen absolutem Alkohol bei 19·5° löslich ist. Die Säure schmilzt bei 62° und siedet unter 15 *mm* bei 215°, unter 100 *mm* bei 271·5°; unter gewöhnlichem Drucke geht sie nur theilweise unzersetzt über. Die geschmolzene Säure hat das specif. Gewicht $D_{62} = 0{\cdot}8527$.

Mit Ausnahme der neutralen Alkalisalze sind die palmitinsauren Salze (Palmitate) fast sämmtlich unlöslich in Wasser. Die neutralen Alkalipalmitate sind in Alkohol ohne Zersetzung löslich, durch viel Wasser werden sie jedoch unter Abscheidung von unlöslichen sauren Salzen zerlegt. Aus ihren Salzen lässt sich die Palmitinsäure leicht durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure im Wasserbad quantitativ abscheiden, in der Kälte abfiltriren, mit Wasser auswaschen und im Vacuumexsiccator trocknen.

Baryumpalmitat. $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$, wird aus der heissen ammoniakalischen alkoholischen Lösung der Säure durch eine heisse wässrige Chlorbaryumlösung als perlmutterglänzendes mikrokrystallinisches Pulver ausgefällt. Kaliumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2K$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen; saures Kaliumpalmitat $3\,C_{16}H_{31}O_2 \cdot K + C_{16}H_{32}O_2$, wird durch Einwirkung einer sehr grossen Wassermenge auf das neutrale Salz erhalten. Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot Na$, setzt sich aus erkaltendem Alkohol als Gallerte ab, die beim Stehen mit Alkohol sich in blättrige Krystalle umwandelt; saures Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot Na + C_{16}H_{31}O_2$, krystallisirt beim Erkalten einer Lösung des neutralen Salzes in der 900-fachen Wassermenge.

Methylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot CH_3$. Krystallinisch; Smp. 28°. Aethylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_2H_5$. Krystallinisch; Smp. 24·2°. Dodecylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{12}H_{25}$. Aus Palmitylchlorid und Dodecylalhohol unter schliesslichem Erwärmen bis 160—180°. Aus viel Alkohol oder wenig Aether in grossen, bei 41° schmelzenden Blättern; im Vacuum unzersetzt flüchtig; zerfällt aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder

100 *mm* in Palmitinsäure und Dodecylen (Methode zur Darstellung der höheren Olefine): $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{12}H_{25} = C_{16}H_{32}O_2 + C_{12}H_{24}$.

Tetradecylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{14}H_{29}$, schmilzt bei 48°; Hexadecylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$, schmilzt bei 53·5°; es ist neben homologen Estern Hauptbestandtheil des Wallraths. Das Octadecylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{18}H_{37}$, Smp. 59°, zerfällt in der Wärme, wie die vorstehenden Homologen unter Olefinbildung. Von den höheren Palmitinestern soll der Cerylester, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{27}H_{55}$, Smp. 79°, den Hauptbestandtheil des Mohnwachses bilden, während der Myricylester, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$, Smp. 72°, den in Alkohol unlöslichen Theil des Bienenwachses ausmacht.

Palmitin, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$, die Verbindung in deren Form die Palmitinsäure in den Fetten enthalten ist; krystallinisch, Smp. 62°. In Alkohol sehr schwer, in Aether leicht löslich. Die Schmelztemperatur der höheren Glyceride zeigt je nach der Art des Schmelzens und wieder Erstarrens eigenthümliche Schwankungen, so dass Einzelangaben über die Schmelzpunkte immer nur mit Vorsicht zu benutzen sind.

Mit der Palmitinsäure isomer ist die aus Di-normalheptylacetessigester durch Erwärmen mit dem 4-fachen Volumen 80-procentiger Kalilauge gewonnene Diheptylessigsäure, $(C_7H_{15})_2CH \cdot CO_2H$. Smp. 26—27°.

Normale Heptadecylsäure, Margarinsäure. $C_{17}H_{34}O_2$. Ist aus dem für sich übrigens noch nicht isolirten Cetylcyanid, sowie durch Oxydation des Methylheptadecylketons mit Chromsäuregemisch dargestellt worden; die früher in den Fetten angenommene Margarinsäure muss nach den neuesten Untersuchungen als ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure betrachtet werden. Die synthetische Margarinsäure gleicht in ihren Eigenschaften vollkommen ihren Homologen; sie schmilzt bei 59·8° und siedet unter 100 *mm* bei 280·5°.

Normale Octadecylsäure, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ (Chevreul 1816). Findet sich wie die Palmitinsäure als Glycerid in vielen, besonders den höher schmelzenden Fetten. Künstlich ist sie aus Cetylmalonsäure, $(C_{16}H_{33}) \cdot CH(CO_2H)_2$, dargestellt worden, welche beim Erwärmen glatt in CO_2 und Octadecylsäure (= Cetylessigsäure) zerfällt.

Es ist durchaus zweckmässig, Stearinsäure zur Entfernung der letzten Spuren von Kali- oder Natronstearat bei der Reindarstellung mindestens einmal im stark luftverdünnten Raume zu rectificiren; ihre Trennung von Palmitinsäure etc. gelingt leicht, obwohl nicht ohne Verlust, durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, worin die Stearinsäure auch in der Kälte schwer löslich ist. Um derartige Umkrystallisationen aus Alkohol zu controliren, sticht man eine Probe des Krystallbreis heraus, presst rasch zwischen Fliesspapier, schmilzt über Wasser um und bestimmt den Schmelzpunkt; liegt der letztere noch zu tief, so löst man die ganze Krystallisation durch Erwärmen wieder auf und setzt die noch erforderliche, bereits vorgewärmte Alkoholmenge zu. Zur Reindarstellung der Stearinsäure dient gewöhnlich der Hammelstalg, der neben Stearin noch Palmitin und Olein enthält; sehr zu empfehlen ist auch die Sheabutter, in der sich nur Stearin und Olein vorfindet.

Die Stearinsäure bildet stark glänzende, weisse, geruch- und geschmacklose Krystallschuppen oder Blättchen. Smp. 69·2°; Sdp. unter 15 *mm* bei 232°, unter 100 *mm* bei 291°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck findet sehr merkliche Zersetzung statt. Das specif. Gew. der reinen geschmolzenen Stearinsäure beträgt $D_{69 \cdot 2} = 0.8454$. In Wasser ist sie vollkommen unlöslich, und auch in kaltem Alkohol, wenn Beimengungen fehlen, sehr schwer löslich. 1 Thl. Benzol löst bei 23° 0·22 Thle. Stearinsäure, 1 Thl. CS_2 löst 0·3 Thle. Die Stearinkerzen des Handels bestehen aus Stearinsäure, der gewöhnlich mehr oder weniger Palmitinsäure beigemengt ist.

Die stearinsauren Salze (Stearate) sind den Palmitaten durchaus ähnlich. Wichtig sind auch hier insbesondere die Alkalisalze (Seifen), welche aus heissem Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können, aber durch sehr viel Wasser unter Bildung von sauren Salzen zerlegt werden. Baryumstearat, $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$, krystallinisch. Methylstearat, $C_{18}H_{35}O_2 \cdot CH_3$, schmilzt bei 38°; Aethylstearat, $C_{18}H_{35}O_2 \cdot C_2H_5$, bei 33·7°; Stearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, ist in sehr zahlreichen Fetten enthalten, in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, leicht in Aether. Smp. 71·5°.

Mit der Stearinsäure isomer ist die synthetisch erhaltene Dioctylessigsäure, $CH(C_8H_{17})_2 \cdot CO_2H$, Smp. 38·5°.

Höhere Fettsäuren, deren Kenntniss theilweise noch unvollständig und unsicher ist (vergl. d. Tab.) sind die Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$; Smp. 75°. Lignocerinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ aus Buchenholztheerparaffin; Smp. 80·5°. — Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, im Bienenwachs, Carnaubawachs, chinesischen Wachs, Wollschweiss der Schafe etc. Smp. 78°. — Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$, welche beim Erhitzen von Myricylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk auf 220° entsteht; Smp. 90°.

Unter der Bezeichnung „Seifen“ für technische und praktische Zwecke sind gewöhnlich die Alkalisalze der höheren Fettsäuren zu verstehen, einschliesslich der Oelsäure etc. Die Natronsalze (Kernseifen) sind fester und weniger befähigt Wasser zu incorporiren, als die Kalisalze (Schmierseifen); Kochsalz führt die Kaliseifen in die in überschüssiger Kochsalzlösung unlöslichen Natronseifen über. Aus concentrirten wässrigen Lösungen der Neutralseifen scheiden sich letztere wieder aus, eine grössere Wassermenge entzieht dagegen der bei hinreichender Abkühlung sich wieder ausscheidenden Seife das Alkali mehr oder weniger.

In ihren wässrigen Lösungen, die bei höheren Concentrationen und Temperaturen wasserhell sind, befinden sich die Seifen hydrolytisch gespalten und in molecularem Zustande ($C_{18}H_{35}O_2Na + H_2O = C_{18}H_{36}O_2 + NaOH$); der Beweis hierfür ist, dass die Gestehungstemperatur reiner warmer Seifengelatinen mit der Erstarrungstemperatur der freien Fettsäuren zusammenfällt (concentrirte Natriumstearatlösung gesteht krystallinisch unmittelbar unterhalb 69°, Natriumlaurinat unterhalb 43°, Natriumnonylat unterhalb 12° etc. — Krystallisationsgesetz der Seifen). Oberhalb dieser Temperaturen zeigen nicht zu verdünnte Seifenlösungen die Eigenthümlichkeiten der Colloïdallösungen. Es beruht darauf zunächst die reinigende Eigenschaft der Seifen, welche als colloïdal gelöste Substanzen Oele und Fette aller Art zu umhüllen (emulgiren) und der benetzenden und wegspülenden Wirkung des Wassers darzubieten vermögen. Vor allem aber besitzen solche Lösungen die Fähigkeit der Blasenbildung, worauf die Entstehung der „Seifenblasen“ beruht, aber worauf auch, wenn man andere Colloïdsubstanzen mit in Betracht ziehen will, ganz ebenso die Entstehung organisirter Gebilde, sowohl künstlicher wie lebender Zellen zurückzuführen ist. (Näheres s. F. Krafft, B. 29, 1334.)

Säurehaloide $C_nH_{2n-1}O \cdot Cl(Br,J)$.

Ersetzt man das Hydroxyl der Säurehydrate durch ein Halogenatom, dann resultiren die Säurehaloide (Acetylchlorid, Gerhardt 1851), die man ihrem Gesammtverhalten nach auch als Verbindungen der Säureradicale mit Chlor, Brom oder Jod auffassen kann. Man bezeichnet die-

selben demgemäss als Säurechloride, z. B. Acetylchlorid $C_2H_3O \cdot Cl$, Palmitylchlorid $C_{16}H_{31}O \cdot Cl$; oder Säurebromide, z. B. Acetylbromid $C_2H_3O \cdot Br$; oder Säurejodide, z. B. Acetyljodid $C_2H_3O \cdot J$.

Bildungsweisen. Da die Säurechloride durch Wasser leicht in Hydrate zurückverwandelt werden, lassen sie sich aus den Hydraten nicht durch Einwirkung von HCl darstellen, wenn man nicht als wasserentziehendes Mittel Phosphorsäureanhydrid zufügt; in diesem Falle verläuft jedoch die Reaction nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH + HCl = CH_3 \cdot COCl + HOH.$$

Von theoretischem Interesse ist auch die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd:

$$CH_3 \cdot COH + ClCl = CH_3 \cdot COCl + HCl.$$

Die Darstellung der Säurechloride gelingt am besten aus den Säurehydraten oder trockenen Salzen mit Hilfe von Chlorphosphor:

$$C_{16}H_{31}O \cdot OH + PCl_5 = C_{16}H_{31}O \cdot Cl + POCl_3 + HCl.$$

Man bringt, um die Endproducte leichter trennen zu können, PCl_3 unter Erwärmen zur Anwendung, wenn das sich bildende Chlorid einen Siedepunkt besitzt, der nicht weit genug von demjenigen des Phosphoroxychlorids (Sdp. 111°) entfernt ist:

$$3\ C_2H_5O \cdot OH + PCl_3 = 3\ C_2H_5O \cdot Cl + PO_3H_3.$$

Auch Wechselwirkung zwischen $POCl_3$ und trockenen Salzen führt zu Chloriden:

$$2\ C_2H_3O \cdot ONa + POCl_3 = 2\ C_2H_3O \cdot Cl + PO_3Na + NaCl.$$

In ganz ähnlicher Weise erhält man Säurebromide mit Hilfe von Bromphosphor oder mit einem Gemenge von rothem Phosphor und Brom; Säurejodide aus den Anhydriden oder wasserfreien Alkalisalzen vermittelst Jodphosphor.

Einzelne Säurebromide bilden sich aus substituirten Olefinen auch durch directe Aufnahme des Sauerstoffs der Luft, z. B.:

$$CBr_2 : CH_2 + O = CH_2Br \cdot COBr$$ (Monobromacetylbromid.)

Eigenschaften. Die Säurechloride bilden farblose, specifisch schwere und stechend riechende Flüssigkeiten; vom Stearylchlorid ab feste Körper. Nachstehend sind die wichtigeren aufgezählt:

Acetylchlorid	$CH_3 \cdot CO \cdot Cl$	$D_{20} = 1{\cdot}1051$	Sdp. 55° unter gew. Druck
Propionylchlorid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$	$D_{20} = 1{\cdot}0646$	80° " " "
Normalbutyrylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot COCl$	$D_{20} = 1{\cdot}0277$	101° " " "
Isobutyrylchlorid	$(CH_3)_2CH \cdot COCl$	$D_{20} = 1{\cdot}0174$	92° " " "
Isovalerylchlorid	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COCl$	$D_{20} = 0{\cdot}9887$	116° " " "
Trimethylessigsäurechlorid	$(CH_3)_3\ C \cdot COCl$		105—106° " " "
Capronylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot COCl$		152° " " "
Dimethyläthylessigsäurechlorid	$(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot COCl$		132° " " "
Heptoylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COCl$		68° unter 15 *mm*
Octoylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot COCl$		83° " " "
Nonoylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COCl$		98° " " "
Caprinylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COCl$		114° " " "
Laurylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COCl$	Smp. — 17°	142·5° " " "
Myristylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot COCl$	Smp. — 1°	168° " " "
Palmitylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COCl$	Smp. + 12°	ca. 192·5° " " "
Stearylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COCl$	Smp. + 23°	ca. 215° " " "
Lignocerinsäurechlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_{22} \cdot COCl$	Smp. 48—50°	— —

Den Chloriden analoge Bromide und Jodide sind:

Acetylbromid, $CH_3 \cdot COBr$, wird dargestellt, indem man zu 6 Thln. Eisessig und 3·3 Thl. rothem Phosphor 24 Thle. Brom zufliessen lässt. Sdp. 81°. Propionylbromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COBr$, Sdp. 104—105°. Normalbutyrylbromid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COBr$, Sdp. 128°. Isobutyrylbromid, $(CH_3)_2CH \cdot COBr$, Sdp. 118°.

Acetyljodid, $CH_3 \cdot COJ$. Man setzt zu 3·7 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Phosphor langsam 5 Theile Jod zu, Sdp. 108°. Propionyljodid, Sdp. 128°. Normalbutyryljodid, Sdp. 148°.

Verhalten. Die Schnelligkeit, mit welcher die Säurechloride sich unter Rückbildung von Hydraten zersetzen, hängt wesentlich von der grösseren oder geringeren Löslichkeit dieser letzteren ab. Mit Acetylchlorid verläuft die Reaction daher sehr energisch.

$$CH_3 \cdot COCl + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot OH + HCl.$$

In ähnlicher Weise gehen die Säurechloride mit 1 Mol. Hydrat oder mit dem trockenen Alkalisalz der betr. Säure in Anhydride über:

$$CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CO \cdot ONa = (CH_3 \cdot CO)_2O + NaCl.$$

Mit den Alkoholen zersetzen sie sich rasch, da sie in denselben löslich sind, indem zusammengesetzte Ester entstehen:

$$CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3 + HCl.$$

Mit Ammoniak bilden sie die Säureamide (s. d.); mit Zinkalkylen liefern sie je nach den Bedingungen Ketone, secundäre oder tertiäre Alkohole; mit Natriumamalgam entstehen, besonders in Gegenwart des Hydrats, Aldehyde und Alkohole; mit Cyansilber erhält man aus den Säurechloriden die Säurecyanide, wie Acetylcyanid $CH_3 \cdot CO \cdot CN$.

Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$.

Wie die alkoholischen Aether die Oxyde der Alkoholradicale sind, hat man in den Säureanhydriden die Oxyde der Säureradicale. An der Anhydridbildung der Monocarbonsäuren betheiligen sich stets zwei Molecüle, wie Gerhardt 1851 entdeckte:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH + CH_3 \cdot CO \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \text{ (Essigsäureanhydrid)} + H_2O.$$

Darstellungsweisen. Mit Hilfe von P_2O_5 erfolgt diese Wasserentziehung nur schwierig direct. Leicht gelingt dagegen die Darstellung durch Wechselwirkung eines Säurechlorids mit einem Alkalisalz (s. oben):

$$CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CO \cdot ONa = (CH_3 \cdot CO)_2O + NaCl.$$

Dieselbe Umsetzung vollzieht sich mitunter auch beim Erwärmen des Chlorids mit dem Hydrat, wobei Salzsäuregas entweicht:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + CH_3 \cdot CO \cdot OH = (CH_3 \cdot CO)_2O + HCl.$$

Acetylchlorid lässt sich durch wasserfreie Oxalsäure direct in Essigsäureanhydrid umwandeln:

$$2C_2H_3OCl + C_2O_4H_2 = (C_2H_3O)_2O + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Man kann auch gemischte Anhydride darstellen, wie z. B. Acetylbenzoyloxyd, $C_2H_3O \cdot O \cdot C_7H_5O$ (aus Benzoylchlorid und essigsaurem Natron). Bei der Destillation zerfällt dieses gemischte Anhydrid in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid. Hierauf beruht eine Methode zur Anhydridbestimmung durch Erhitzen eines Alkalisalzes oder Hydrats

mit Benzoylchlorid. In derselben Weise findet Acetylchlorid Verwendung als wasserentziehendes Mittel.

Zu Säureanhydriden führt mit Leichtigkeit die Destillation von Alkalisalzen (4-mol.) mit Phosphoroxychlorid (1-mol.), welches man langsam hat zufliessen lassen, wobei die Reaction in 2 Phasen verläuft, deren letztere mit der obigen Umsetzung identisch ist:

1. $2\,C_2H_3O\cdot ONa + POCl_3 = 2\,C_2H_3O\cdot Cl + PO_3Na + NaCl$;
2. $2\,C_2H_3O\cdot ONa + 2\,C_2H_3O\cdot Cl = 2(C_2H_3O)_2O + 2\,NaCl$.

Zu empfehlen ist auch das Ueberleiten von $COCl_2$ über erhitzte Salze:

$$2\,C_2H_3O\cdot ONa + COCl_2 = (C_2H_3O)_2O + CO_2 + 2NaCl.$$

Eigenschaften. „Ameisensäureanhydrid", $(CHO)_2O$, nicht bekannt.

Essigsäureanhydrid, $(C_2H_3O)_2O$, bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 138° siedet. $D_0 = 1{\cdot}0969$; $D_{15{\cdot}2} = 1.0799$. Durch Baryumsuperoxyd (BaO_2) wird es in Acetylsuperoxyd, $(C_2H_3O)_2O_2$, umgewandelt (siehe unten). Das Essigsäureanhydrid findet Verwendung zur Darstellung der Zimmtsäure und anderer ungesättigter Säuren; namentlich aber zur Einführung der Acetylgruppe in zahlreiche Substanzen, zur Acetylirung mehrwerthiger Alkohole u. s. f.

Propionsäureanhydrid, $(C_3H_5O)_2O$. Stech. riech. Oel. Sdp. 168°. $D_{15} = 1.0169$.
Normalbuttersäureanhydrid, $(C_4H_7O)_2O$. Sdp. 193°. $D_{12{\cdot}5} = 0{\cdot}978$.
Isobuttersäureanhydrid, $(C_4H_7O)_2O$. Sdp. 183°; $D_{16{\cdot}5} = 0{\cdot}9574$.
Isovaleriansäureanhydrid, $(C_5H_9O)_2O$, bei 215° siedende Flüssigkeit.
Capronsäureanhydrid, $(C_6H_{11}O)_2O$. Sdp. ca. 242°; $D_{17} = 0{\cdot}927$.
Oenanthylsäureanhydrid, $(C_7H_{13}O)_2O$, siedet bei 255°; $D_{17} = 0{\cdot}9123$.

Die höheren, festen Säureanhydride sind nur wenig untersucht.

Verhalten. Die Säureanhydride sind neutrale Flüssigkeiten oder feste Körper, die durch Wasser langsam in Säuren, rascher noch durch Alkalien in deren Salze übergeführt werden.

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = 2\,CH_3\cdot CO\cdot OH.$$

Entsprechend bilden sich mit Alkoholen Säureester. Man hat z. B.:

$$(CH_3\cdot CO)_2O + 2\,C_2H_5\cdot OH = 2\,CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Mit Chlorwasserstoff (HBr, HJ) zerfallen sie bei 100°:

$$(CH_3\cdot CO)_2O + HCl = CH_3\cdot CO\cdot Cl + CH_3\cdot CO\cdot OH.$$

Spaltend wirken bei 100° auch Chlor und Brom:

$$(CH_3\cdot CO)_2O + Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot Cl + CH_2Cl\cdot CO\cdot OH.$$

Phosphorpentachlorid führt die Anhydride in Säurechloride über:

$$(CH_3\cdot CO)_2O + PCl_5 = 2\,CH_3\cdot CO\cdot Cl + POCl_3.$$

Bei Einwirkung von Baryumsuperoxydhydrat, besser von Natriumsuperoxydhydrat auf die Säurechloride, oder Anhydride, entstehen die von Brodie entdeckten, äusserst unbeständigen und in ihren Reactionen dem Wasserstoffsuperoxyd ähnlichen **Acylsuperoxyde** (Vgl. B. **27**, 1510; **29**, 1724.).

Acetylsuperoxyd, $(C_2H_3O)_2O_2$, ein in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches sehr explosives Oel. Beim Erwärmen explodirt es heftig, und gibt seinen Sauerstoff leicht an oxydirbare Körper ab.

Halogensubstitutionsproducte der Fettsäuren.

Die halogensubstituirten Fettsäuren sind in Folge Eintritts eines negativen Elements in das Molecül sehr starke Säuren, die ganz wie ihre Muttersubstanzen Salze, Ester, Chloride, Anhydride bilden können.

Von der Propionsäure aufwärts liefern die Fettsäuren, je nach der Stellung der eingetretenen Halogenatome zur Carboxylgruppe, isomere Substitutionsproducte (S. 152), für deren Nomenclatur man die CH-, CH_2- oder CH_3-gruppen der Reihe nach mit α, β, γ, δ, ε . . . bezeichnet. Derart leiten sich von der Propionsäure zwei, von der Normalbuttersäure schon je drei isomere monosubstituirte Säuren ab:

α-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ — α-Brombuttersäure.

β-$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — β-Brombuttersäure.

γ-$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — γ-Brombuttersäure.

Bildungsweisen: 1. Direct aus den Fettsäuren bei Einwirkung von Cl_2 oder Br_2; die Bromirung erfolgt wesentlich leichter in Gegenwart von amorphem Phosphor (B. **21,** R. 4); ebenso vollziehen sich Chlorirung oder Bromirung mit grosser Leichtigkeit in Gegenwart von Schwefel, resp. Chlor- oder Bromschwefel. 2. Aus Oxysäuren, z. B. der Glycolsäure $CH_2(OH) \cdot CO_2H$ mit Hilfe von PCl_5,HBr,HJ. 3. Aus ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoffen.

Bei directer Einwirkung von Halogen auf die Fettsäuren bilden sich vorzugsweise die α-Derivate; leichter noch als die Säurehydrate lassen sich die Säurechloride oder Anhydride chloriren oder bromiren, worauf es beruht, dass Phosphor die Bromirung erleichtert (Hell, Volhard):

$$3R \cdot CH_2 \cdot CO_2H + P + 4Br_2 = 3R \cdot CHBr \cdot COBr + HPO_3 + 2BrH$$

Aus den Oxysäuren erhält man die substituirten Fettsäuren vermittelst PCl_5 etc. von einer ganz dem Ausgangsmaterial entsprechenden Constitution. Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an die ungesättigten Säuren endlich tritt das Halogen in die von der Carboxylgruppe möglichst entfernte Stellung: $CH_2 : CH \cdot CO_2H + HBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

4. Durch Oxydation substituirter Alkohole oder Aldehyde; so geht z. B. das Chloral $CCl_3 \cdot COH$ leicht in Trichloressigsäure $CCl_3 \cdot CO_2H$ über.

Verhalten. Die α-Derivate gehen beim Erwärmen mit Wasser leicht in α-Oxysäuren über, während die β-Derivate sich unter Austritt von Halogenwasserstoff in ungesättigte Säuren umwandeln; γ-substituirte Fettsäuren geben beim Kochen mit Wasser, oder in der Kälte mit Sodalösung glatt innere Anhydride von γ-Oxysäuren oder Lactone; so liefert z. B. die γ-Brombuttersäure das γ-Butyrolacton $\begin{matrix} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$.

Das Halogen der substituirten Fettsäuren ist leicht durch andere Elemente ersetzbar. Daher sind schon die Salze wenig beständig; sie spalten vielmehr leicht Chlormetall ab und müssen z. B. ihre Lösungen deshalb im Vacuum eingedampft werden. Vielfache Anwendung macht man von der Fähigkeit dieser Halogenatome, sich bei Einwirkung geeigneter Reagentien durch (OH), (NO_2), (NH_2), (CN), (SO_3Na) u. s. w. ersetzen zu lassen.

Uebersicht über einige halogensubstituirte Fettsäuren.

Substituirte Essigsäuren.		
mono $CH_2Cl \cdot CO_2H$, Smp. 63°; Sdp. 185°.	$CH_2Br \cdot CO_2H$, Smp. 51°; Sdp. 208°.	$CH_2J \cdot CO_2H$, Smp. 82°.
di-$CHCl_2 \cdot CO_2H$, flüssig; Sdp. 191°.	$CHBr_2 \cdot CO_2H$. Smp. 55°; Sdp. 235°.	$CHJ_2 \cdot CO_2H$, fest.
tri-$CCl_3 \cdot CO_2H$, Smp. 52·5°, Sdp. 195°.	$CBr_3 \cdot CO_2H$, Smp. 135°.	—
Substituirte Propionsäuren.		
α-$CH_3 \cdot HCl \cdot CO_2H$, flüssig; Sdp. 186°.	α-$CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, Smp. —17°; Sdp. 205°.	α-$CH_3 \cdot CHJ \cdot CO_2H$, flüssig.
β-$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 41·5°; Sdp. 205°.	β-$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 62°.	β-$CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 84°.
αα-$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$, Smp. 15°; Sdp. ca. 190°.	αα-$CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$, Smp. 61°; Sdp. 110° (3*mm*)	—
αβ-$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO_2H$, Smp. 50°; Sdp. ca. 210°.	αβ-$CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO_2H$, Smp. 64°; Sdp. ca. 227°.	—
Substituirte Buttersäuren.		
α-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$, flüssig.	α-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, flüssig.	α-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CO_2H$ Smp. 110°.
β-$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, flüssig.	β-$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, flüssig.	β-$CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, flüssig.
—	γ-$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 33°.	γ-$CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 40—41°.

Substitutionsproducte der Ameisensäure.

Chlorameisensäure oder Chlorkohlensäure, $O{:}C\overset{\cdot OH}{\cdot Cl}$, existirt nicht im freien Zustande, indem statt ihrer stets CO_2 und HCl erhalten werden. Dagegen bilden sich ihre gut definirten und reactionsfähigen Ester, wie der Aethylester, $COCl \cdot O \cdot C_2H_5$, beim Zusammenbringen von Kohlenoxychlorid $COCl_2$ (Sdp. 8°) mit Alkoholen. Den Ueberschuss des angewandten Alkohols beseitigt man durch sofortiges Waschen mit Wasser, da sonst durch fortgesetzte Einwirkung des Alkohols ein Kohlensäureester, wie $CO \cdot (OC_2H_5)_2$ entsteht. Getrocknet wird dann mit $CaCl_2$, da Wasser zersetzend auf diese Ester einwirkt.

$COCl_2 + C_2H_5 \cdot OH = COCl \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$ (Chlorameisensäureester);
$COCl \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH = CO(OC_2H_5)_2 + HCl$ (Kohlensäureäthylester).

Methylester, $COCl \cdot O \cdot CH_3$. Wird am besten dargestellt, indem man Methylalkohol zu flüssigem $COCl_2$ langsam zusetzt (das $COCl_2$ befindet sich in einer Kältemischung am Rückflusskühler), solange noch Einwirkung stattfindet. Sdp. 71.4°, $D_{15} = 1{\cdot}336$. Zerfällt mit Wasser in CO_2, HCl und CH_3OH.

Aethylester, $COCl \cdot O \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Sdp. 94°. Zerfällt unter verschiedenen Einflüssen in CO_2 und C_2H_5Cl. Gibt mit C_2H_5OH weiter Kohlensäureester; mit NH_3 Carbaminsäureester; mit Harnstoff, Allophansäureester.

Propylester, $COCl \cdot O \cdot C_3H_7$. Sdp. 115°; Isobutylester, $COCl \cdot O \cdot C_4H_9$. Sdp. 129° Isoamylester, Sdp. 154·3°.

Substitutionsproducte der Essigsäure.

Monochloressigsäure, $CH_2Cl \cdot CO_2H$. Essigsäure wird mit soviel Wasser, dass sie bei 0° nicht erstarrt, sowie mit 10 Proc. Jod versetzt und unter Erwärmen Chlor eingeleitet. Die durch Rectification

gereinigte Säure bildet rhombische Tafeln. Smp. 63° (nach dem Erstarren der auf 70° erhitzten Probe bereits bei 52—52·5°). Sdp. 185—187°. Zerfliesslich. Starke Säure mit gut krystallisirenden Salzen.

Das Baryumsalz, $(C_2H_2ClO_2)_2\,Ba + H_2O$, zersetzt sich beim Concentriren der wässrigen Lösung nur wenig, und bildet prismatische, in kaltem Wasser mässig, in heissem sehr leicht lösliche Krystalle. Silbersalz, $C_2H_2ClO_2 \cdot Ag$, perlmutterglänzende Blättchen; zersetzt sich bei 70°. Der Aethylester siedet bei 144°. Das Chloratom der Monochloressigsäure lässt sich durch (OH) unter Bildung von Glycolsäure und durch (NH_2) unter Bildung von Glycocoll ersetzen (s. d.).

Dichloressigsäure, $CHCl_2 \cdot CO_2H$. Bildet sich beim Erwärmen von Chloral mit Cyankaliumlösung:

$$CCl_3 \cdot COH + CNK + H_2O = CHCl_2 \cdot CO_2H + KCl + CNH.$$

Zur Darstellung erhitzt man 84 Thle. Ferrocyankalium und 50 Thle. Chloralhydrat in 250 Thln. Wasser etwa 2 Stunden unter Rückfluss, filtrirt, wäscht mit 200 Thln. siedenden Wassers, erhitzt bis zur Zerlegung des Ferrocyankaliums, verdampft zur Trockne und extrahirt das dichloressigsaure Kalium mit Alkohol. Die Dichloressigsäure ist eine unter 0° erstarrende, bei 191° siedende Flüssigkeit. $D_{15} = 1{\cdot}5216$.

Das Kaliumsalz, $C_2HCl_2O_2 \cdot K$ krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Der Aethylester, $C_2HCl_2O_2 \cdot C_2H_5$, (Sdp. 156—157°) bildet sich, wenn man zu einer alkoholischen Lösung von 50 Thln. Chloralcyanhydrat langsam eine sehr concentrirte Lösung von 16 Thln. KOH zufliessen lässt und nach beendeter Umsetzung durch Wasser fällt.

Trichloressigsäure, $CCl_3 \cdot CO_2H$. Durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht. Aus Chloralhydrat, indem man es einige Tage mit dem 3 fachen Gew. rauchender Salpetersäure im Sonnenlichte stehen lässt, solange noch braunrothe Dämpfe entweichen; schliesslich destillirt man. Die Trichloressigsäure bildet zerfliessliche rhombische Krystalle vom Smp. 52·5° und Sdp. 195°. Wird durch Kaliumamalgam zu Essigsäure reducirt. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder Alkalien in CCl_3H und CO_2. Bildet in Wasser leicht lösliche, zersetzliche Salze. Der Aethylester siedet bei 164°. Trichloracetylchlorid, $CCl_3 \cdot COCl$, flüssig; Sdp. 118°.

Den gechlorten Essigsäuren entsprechen die gebromten vollständig. Noch leichter wie das Chlor, lässt sich das Brom entfernen und durch andere Radicale ersetzen.

Monobromessigsäure, $CH_2Br \cdot CO_2H$. Durch einstündiges Erhitzen von 1 Thl. Eisessig und 4 Thln. Brom auf 150° im geschlossenen Rohr. Zerfliesslich. Smp. 51°. Sdp. 208°. Aethylester, Sdp. 159°.

Dibromessigsäure, $CHBr_2 \cdot CO_2H$. Aus Eisessig und Brom. Zerfliesslich. Smp. ca. 55°. Sdp. ca. 235°. Aethylester aus Bromal, Alkohol und CNK, Sdp. 194°.

Tribromessigsäure, $CBr_3 \cdot CO_2H$. Durch mehrstündiges Stehenlassen von Bromal mit rauchender Salpetersäure. Smp. 135°. Unter gew. Druck nicht unzersetzt bei ca. 245° flüchtig.

Man erhält die jodirten Essigsäuren durch Erwärmen der vorgenannten mit KJ oder mit Jod und Jodsäure aus Essigsäureanhydrid.

Monojodessigsäure, $CH_2J \cdot CO_2H$. Rhombische Tafeln. Smp. 84°. Zersetzt sich in höherer Temperatur.

Dijodessigsäure, $CHJ_2 \cdot CO_2H$. Schwefelgelbe Krystalle. Smp. 110°. Nur wenig löslich.

Trijodessigsäure, $CJ_3 \cdot CO_2H$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 150°.

Substitutionsproducte der Propionsäure.

α-Chlorpropionsäure, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2H$. Je 17 *gr* feingepulvertes Calciumlactat werden mit 40 *gr* PCl_5 (am Rückflusskühler) zusammengeschüttet und das abdestillirte $CH_3 \cdot CHCl \cdot COCl$ durch die theoretische Wassermenge zersetzt. Flüssigkeit. Sdp. 186°. $D_0 = 1{\cdot}28$. Ueber optisch active α-d-Säure s. B. 28, 1293.

β-Chlorpropionsäure, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus Acrylsäure und conc. Salzsäure bei 130°. Blätter. Smp. 41·5°. Sdp. 203—205°.

α-Brompropionsäure, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Aus Propionsäure und Brom bei 130°, oder aus Milchsäure und HBr. Erstarrt strahlig kryst. bei — 17°. Sdp. 205°.

β-Brompropionsäure, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus Acrylsäure und HBr oder β-Jodpropionsäure und Brom. Smp. 61—62°. In Wasser sehr lösliche Krystalle.

α-Jodpropionsäure, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CO_2H$. Aus Milchsäure und PJ_3. Dickes Oel.

β-Jodpropionsäure, $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2H$. Aus Acrylsäure und HJ oder aus roher Glycerinsäure, deren doppeltem Gewichte Jodphosphor und wenig Wasser, unter Kühlung. Grosse glasglänzende Krystallblätter oder Krystalle. Smp. 83—84°. In heissem Wasser leicht löslich.

Werden in der Propionsäure zwei Wasserstoffatome substituirt, so gelangt man zu drei isomeren Reihen:

$CH_3 \cdot CR_2 \cdot CO_2H$	$CH_2R \cdot CHR \cdot CO_2H$	$CHR_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
αα-Derivate	αβ-Derivate	ββ Derivate

αα-Dichlorpropionsäure, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Brenztraubensäure und 2 mol. PCl_5. Zur Darstellung verseift man das durch Chloriren von Propionitril erhaltene Dichlorpropionitril mit mässig verdünnter Schwefelsäure. — In Wasser leicht löslich; erstarrt unter 0° und schmilzt gegen 15°. Sdp. ca. 190°.

αβ-Dichlorpropionsäure, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO_2H$. Aus α-Chloracrylsäure und rauchender Salzsäure bei 100°. Durch Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2(OH)$. Feine weisse Nadeln. Smp. 50°. Siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 210°.

αα-Dibrompropionsäure, $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$. Durch Bromirung von Propionsäure und α-Brompropionsäure. Smp. 61°. Sdp. 110° unter 3 *mm*; 221° (mit Zersetzung) unter gew. Druck.

αβ-Dibrompropionsäure, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Aus Acrylsäure und Brom oder durch Oxydation von Dibrompropylalkohol. Krystallisirt in einer stabilen Form vom Smp. 64°, welche u. a. durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in eine „labile Form" vom Smp. 51° übergeht. Siedet unter Zersetzung gegen 227°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

ββ-Dibrompropionsäure $CHBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus β-Bromacrylsäure (Smp. 115°) und BrH in orthorhombischen Krystallen vom Smp. 71°.

Substitutionsproducte der Normalbuttersäure.

α-Chlorbuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$. Das Chlorid bildet sich beim Chloriren von mit Jod versetztem Butyrylchlorid. Die Säure ist ölig.

β-Chlorbuttersäure, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus Allylcyanid und rauchender Salzsäure. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Crotonsäure über.

γ-Chlorbuttersäure, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Das Chlorobromid $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ gibt mit alkoholischem Cyankalium das Nitril, welches mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad ins Hydrat übergeht. Dasselbe schmilzt bei 10—10·5°; hat flüssig $D_{19} = 1{\cdot}2498$, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und gibt bei der Destillation HCl und Butyrolacton, $(CH_2)_2 \cdot \overset{CH_2}{\underset{CO}{}} \cdot O$.

α-Brombuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Durch directe Bromirung. Oel.

β-Brombuttersäure, $CH_3 \, CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Neben α- aus Crotonsäure u. HBr.

γ-Brombuttersäure, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus Butyrolacton und HBr. Farblose Tafeln. Smp. 32—33°.

α-Jodbuttersäure, monocline Krystalle. Smp. 110°; β-Jodbuttersäure, flüssig; γ-Jodbuttersäure, Smp. 40—41°. Die höher substituirten Buttersäuren sind nur unvollständig untersucht.

Eine Trichlorbuttersäure, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$, Smp. 60°. Aus Butyrchloral.

αβ-Dibrombuttersäure, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$, Smp. 87°. Aus Crotonsäure u. Br_2.

Isobuttersäure. α-Bromisobuttersäure, $(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Durch Bromirung von Isobuttersäure bei 140°. Bei 48° schmelzende Tafeln. Sdp. 198—200°.

Von den höheren Substitutionsproducten der Fettsäuren seien hier nur noch kurz erwähnt einige α-substituirte Monobromderivate, die man schon bei niedriger Temperatur durch Bromirung der Säuren in Gegenwart von Phosphor erhält:

α-Bromlaurinsäure, $C_{12}H_{23}BrO_2$, Smp. 31·5°; α-Brompalmitinsäure, $C_{16}H_{31}BrO_2$, Smp. 52°; α-Bromstearinsäure, $C_{18}H_{35}BrO_2$, Smp. 60°. Indem man in diesen Säuren Br durch OH, NH_2 etc. ersetzt, gelangt man zu höheren Oxysäuren (s. d.), Amidosäuren (s. d.) etc. — In Betreff eines eigenthümlichen Reactionsverlaufs bei Einwirkung von freiem Brom auf die höheren Fettsäuren vgl. man B. **25**, 481.

Einbasische ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-3} \cdot CO_2H$.

Die Acryl- oder Oelsäurereihe weicht von der Fettsäurereihe in der Zusammensetzung durch den Mindergehalt von je zwei Wasserstoffatomen im Molecül ab. Das Anfangsglied der Reihe ist die Acrylsäure oder Aethylencarbonsäure $CH_2 : CH \cdot CO_2H$, und eines der wichtigsten höheren Glieder die in den meisten flüssigen Fetten als Glycerinester auftretende Oelsäure, $C_{17}H_{33} \cdot CO_2H$. Diese Säuren besitzen zunächst alle wichtigen Eigenschaften von einbasischen Carbonsäuren, dann aber haben sie, wie das Aethylen $CH_2 : CH_2$ selbst, den Charakter ungesättigter Verbindungen; sie vermögen direct zwei einwerthige Atome oder Radicale zu binden, wie Wasserstoff oder Halogene, oder Halogenwasserstoffe, durch deren Aufnahme sie in Fettsäuren oder deren Substitutionsproducte übergehen:

$$C_{17}H_{33} \cdot CO_2H + H_2 = C_{17}H_{35} \cdot CO_2H \text{ (Stearinsäure.)}$$

$$CH_2 : CH \cdot CO_2H + Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO_2H \text{ (αβ-Dibrompropionsäure.)}$$

$$CH_2 : CH \cdot CO_2H + JH = CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H \text{ (Jodpropionsäure.)}$$

Nascirender Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefelsäure lagert sich nur an die niederen wasserlöslichen Glieder der Reihe an; Natriumamalgam reducirt die an eine Carboxylgruppe gebundenen Aethylenreste; Erhitzen mit JH und rothem Phosphor führt alle, auch die höchsten ungesättigten Säuren in gesättigte über.

Durch Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäure und Kaliumpermanganat erleiden die ungesättigten Säuren leicht Spaltung der Kohlenstoffkette an der Stelle der mehrfachen Bindung. Ebenso durch schmelzendes Alkalihydrat, welches Reagenz jedoch die Doppelbindung verschiebt.

Sie entstehen nach mehreren Bildungsweisen die theils denen der Fettsäuren ähnlich sind, zum Theil die Bildung einer Aethylenbindung bezwecken namentlich aus Ausgangsmaterialien mit gleichem oder grösserem Kohlenstoffgehalt:

1. Durch Oxydation der entsprechenden ungesättigten Alkohole und Aldehyde, gerade so wie die Fettsäuren; z. B.:

$$CH_2 : CH \cdot COH + O = CH_2 : CH \cdot CO_2H.$$

Acroleïn gibt bei vorsichtiger Oxydation Acrylsäure.

2. Aus monosubstituirten (besonders den β-) Fettsäuren und alkoholischer Kalilauge:

$CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2\ KOH = CH_2 : CH \cdot CO_2K + JK + 2\ H_2O.$
β-Jodpropionsäure.

3. Aus Oxyfettsäuren (besonders den β-) durch Wasserabspaltung:
$CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H = CH_2 : CH \cdot CO_2H + H_2O.$
Hydracrylsäure.

4. Milchsäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ gibt (mit verd. Schwefelsäure) Aldehyd $CH_3 \cdot COH$ und Ameisensäure $H \cdot CO_2H$; ebenso hat man (bei der Destillation des Ricinusöls Spaltung der daraus entstandenen Säure):
$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$
$= CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COH$ (Oenanthol) $+ CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ (Undecylensäure.)

5. Einzelne Glieder der Reihe gehen unter dem Einfluss von salpetriger Säure in Isomere über. Die Oelsäure gibt Elaïdinsäure, die Erucasäure gibt Brassidinsäure u. s. f. Bei anderen Säuren geht die Doppelbindung unter dem Einfluss der Wärme (Isocrotonsäure — Crotonsäure, vgl. übrigens diese u.) oder beim Kochen mit Alkalilauge (Hydrosorbinsäure) aus der β-γ in die α-β Stellung über.

Als synthetische Bildungsweisen sind folgende zu nennen:

6. Einzelne Säuren können aus ihren künstlich erhaltenen Cyaniden gewonnen werden, beispielsweise die gewöhnliche Crotonsäure:
$CH_2 : CH \cdot CH_2J + CNK = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CN + JK.$
Allyljodid gibt unter Verschiebung der Doppelbindung Crotonsäurenitril.
$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CN + 2\ H_2O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H + NH_3.$

7. Man führt ungesättigte Radicale (vermittelst Allyljodid, Aldehyd etc.) in Acetessigester oder Malonsäureester ein und spaltet die Producte.

8. Einwirkung von Aldehyden auf Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat gibt αβ-ungesättigte Säuren.
$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COH + (C_2H_3O)_2O = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H + C_2H_4O_2.$
Oenanthol — Nonylensäure.

9. Durch Destillation alkylirter Paraconsäuren erhält man βγ-ungesättigte Säuren (B. **23**, R. 91.) z. B.:
$CH_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H + CO_2.$
Methylparaconsäure — Aethylidenpropionsäure.

10. Durch Destillation von δ-Lacton-γ-Carbonsäuren (gewonnen durch Reduction der entsprechend constituirten zweibasischen Ketonsäuren) erhält man γδ-Säuren (z. B. aus α-Acetoglutarsäure die γδ-Hexensäure, Sdp. 206.5°.) Vgl. B. **29**, 2367. Nach derselben Methode wurde auch eine δε-Heptensäure erhalten.

Da nach den neuesten Untersuchungen die mehrfachen Bindungen eine feste Stellung zwischen zwei Kohlenstoffatomen behaupten, ist die Anzahl der theoretisch möglichen Isomerieen (deren Art sich aus der Einzelbeschreibung ergibt, s. u.), besonders oben in der Reihe eine ausserordentlich grosse und die Anzahl der bereits untersuchten Fälle dem gegenüber sehr gering. Zwar ohne Aethylenbindung, aber doch mit den hier behandelten Säuren isomer sind die Carbonsäuren der Polymethylene, wie Trimethylencarbonsäure etc.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2 = CH_2 : CH \cdot CO_2H$. Aus β-Jodpropionsäure und alkoholischem Kali; aus αβ-Dibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure. Sie wird dargestellt durch Oxydation von in wenig

Wichtigere Glieder der Acrylsäurereihe, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Benennung	$C_nH_{2n-2}O_2$:	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Acrylsäure	$CH_2:CH\cdot CO_2H$	+ 8°	140°
1. Crotonsäure	$CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$	72°	181°
2. Isocrotonsäure	$CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$	flüssig	172°
3. Methacrylsäure.	$CH_2:C(CH_3)\cdot CO_2H$	16°	160·5°
1. Allylessigsäure	$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$	flüssig	187°
2. Aethylidenpropionsäure	$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$	flüssig	194°
3. Propylidenessigsäure	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$	8°	201°
4. Angelikasäure	$C_5H_8O_2$	45·5°	185°
5. Tiglinsäure (Methylcrotons.)	$CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$	64·5°	198·5°
6. Dimethylacrylsäure	$(CH_3)_2C:CH\cdot CO_2H$	70°	195°
1. Hydrosorbinsäure	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$	flüssig	208°
2. Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$	flüssig	—
Teracrylsäure	$C_7H_{12}O_2$	flüssig	218°
Nonylensäure	$C_8H_{13}CH:CH\cdot CO_2H$	flüssig	—
Decylensäure	$C_8H_{13}\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$	+ 10°	—
Undecylensäure	$CH_2:CH\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$	24·5°	275°; 165° b. 15 *mm*
1. Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	14°	232·5° bei 15 *mm*
2. Elaïdinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	45°	234° bei 15 *mm*
1. Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	34°	264° bei 15 *mm*
2. Brassidinsäure	$C_{22}H_{42}O_2$	60°	265° bei 15 *mm*

Wasser gelöstem Acroleïn vermittelst angefeuchteten Silberoxyds bei Lichtabschluss. Stechend sauer riechende Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte, schmilzt bei + 8° und siedet bei 140°. Mit Wasser mischbar. Polymerisirt sich beim Stehen leicht zu einer festen, amorphen Masse. Verbindet sich leicht mit Brom zu αβ-Dibrompropionsäure, mit HJ bei 130° zu β-Jodpropionsäure. Geht unter Wasserstoffaufnahme leicht in Propionsäure über.

Acrylsaures Natron, $C_3H_3O_2\cdot Na$. Mikroskopische Nadeln, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Acrylsaures Bleioxyd, $(C_3H_3O_2)_2Pb$. Lange seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Acrylsaures Silberoxyd, $C_3H_3O_2\cdot Ag$. Aus Wasser glänzende Nadeln oder Prismen. Methylacrylat, $C_3H_3O_2\cdot CH_3$. Aus αβ-Dibrompropionsäureester mit Zink und Schwefelsäure. Sdp. 80°. Durch Erwärmen sich polymerisirend. Aethylacrylat, $C_3H_3O_2\cdot C_2H_5$. Wie die vorige darstellbare stechend riechende Flüssigkeit. Sdp. 98.5°.

Acrylchlorid, $CH_2:CH\cdot COCl$, siedet bei 75°. Acrylsäureanhydrid $(CH_2:CH\cdot CO)_2O$, siedet unter 35 *mm* bei 97°.

Monosubstituirte Acrylsäuren kennt man in je zwei Modificationen.

1. α-Chloracrylsäure, $CH_2:CCl\cdot CO_2H$. Aus α-Dichlorpropionsäure und hinreichend alkoholischem Kali. Nadeln, Smp. 65°. Gibt mit HCl αβ-Dichlorpropionsäure.

2. β-Chloracrylsäure, $CHCl:CH\cdot CO_2H$. Aus Chloralid in alkoholischer Lösung mit Zn und Salzsäure. Aus Propiolsäure und ClH. Smp. 85°.

α-Bromacrylsäure, Smp. 70°; β-Bromacrylsäure, Smp. 116°. — αβ-Dichloracrylsäure, Smp. 87°; αβ-Dibromacrylsäure, Smp. 86°. Tribromacrylsäure, Smp. 117—118°.

Crotonsäuren, $C_3H_5\cdot CO_2H$, in 3 isomeren Formen bekannt. Noch nicht dargestellt wurde eine „Vinylessigsäure", $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, als welche man bis vor kurzem die Isocrotonsäure betrachtete.

1. Gew. Crotonsäure, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Aus Crotonaldehyd durch Oxydation. Aus β-Oxybuttersäure beim Erhitzen. Aus α-Brombuttersäure und alkohol. Kali. Aus Tetrolsäure mit Natriumamalgam. Beim Verseifen des sog. Allylcyanids $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CN$ mit Salzsäure.

Darstellung: Wenn man ein Gemenge von Malonsäure, Paraldehyd und Eisessig mehrere Tage auf 100° erwärmt, bildet sich Aethylidenmalonsäure $CH_3 \cdot CH : C(CO_2H)_2$, die in Crotonsäure und CO_2 zerfällt. — Man erhitzt Brenztraubensäure (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (5 Thl.) und Natriumacetat (5 Thl.) auf 180°.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H + CH_3 \cdot CO_2Na = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2Na + CO_2 + H_2O.$$

Die Crotonsäure krystallisirt aus Wasser in Nadeln oder Prismen. Smp. 72°, Sdp. 181°. Bei 15° in 12 Thln. Wasser löslich. Addirt Br_2, H_2 (unter Bildung von Normalbuttersäure), HCl, HJ, HClO. Die crotonsauren Salze sind meistens in Wasser leicht löslich; sehr schwer löslich ist das Silbersalz. Der Methylester siedet bei 121°, der Aethylester bei 143°. Durch Schmelzen mit KHO wird die Crotonsäure in 2 Mol. Essigsäure gespalten; Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure.

α-Chlorcrotonsäure, $CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$, Smp. 99°, Sdp. 212°, wird durch Reduction von Trichlorbuttersäure aus Butyrchloral mittelst Zink und Salzsäure erhalten.

β-Chlorcrotonsäure, $CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$, lässt sich aus dem Acetessigester mit PCl_5 gewinnen. Smp. 94°. Gleichzeitig entsteht eine β-Chlorisocrotonsäure. Wahrscheinlich entsteht zuerst β-Dichlorbuttersäure: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ gibt $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2. Isocrotonsäure (β-Crotonsäure oder Quartenylsäure), $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Aus β-Chlorisocrotonsäure mit Natriumamalgam. Flüssigkeit. Sdp. 172°. Geht theilweise schon beim Destilliren, vollständig beim längeren Erhitzen auf 170—180° in gewöhnliche Crotonsäure über.

Neuerdings neigt man immer mehr einer ebenso einfachen als eleganten Erklärung dieser (und ähnlicher) Isomerieen zu, indem man annimmt, die beiden Crotonsäuren seien zwar structuridentisch und entsprechen beide der Formel $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, sie seien jedoch geometrisch isomer durch verschiedenartige räumliche Lagerung der beiden Radicale CH_3 und CO_2H. Ertheilt man nämlich den vier disponibeln Valenzen des mittleren Kohlenstoffatomcomplexes $> C = C <$ feste Stellung im Raume, dann sind zwei geometrisch isomere Säuren denkbar:

cis od. gew. Crotonsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CO_2H \\ H \end{matrix}$ trans od. Isocrotons. $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} H \\ CO_2H \end{matrix}$

Für die Vertheilung der beiden vom Standpunkt der „Stereochemie" möglichen Formeln in vorstehender Weise spricht der Umstand, dass, indem die Crotonsäure durch Reduction der Tetrolsäure $CH_3 - C \equiv C - CO_2H$ gebildet wird, hierbei die Wasserstoffanlagerung unter Lösung einer Valenz auf derselben Seite des Molecüls erfolgen muss. Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Crotonsäuren s. B. 29, 1639.

3. Methacrylsäure, $CH_2 : C(CH_3) \cdot CO_2H$. Entsteht am leichtesten aus Citrabrombrenzweinsäure (aus Citraconsäure u. BrH) beim Kochen mit Sodalösung. Smp. 16°. Sdp. 160·5°. In Wasser leicht löslich. Gibt mit Natriumamalgam Isobuttersäure. Polymerisirt sich schon bei 130° rasch zu einer porzellanartigen sehr beständigen Masse.

Säuren $C_4H_7 \cdot CO_2H$.

Die drei isomeren Säuren mit normaler Kohlenstoffkette und abweichender Stellung der Doppelbindung wurden synthetisch dargestellt.

Allylessigsäure, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Allylacetessigester. Flüssig. Sdp. 187°. Bromid schmilzt bei 58°. Aethylidenpropionsäure, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Acetaldehyd und Bernsteinsäure. Flüssig. Sdp. 194°. Bromid schmilzt bei 65°. Propylidenessigsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, durch anhaltendes Erhitzen von Pro-

pionaldehyd, Malonsäure und Essigsäure im Wasserbad. Smp. 8°; Sdp. 201°. Bromid schmilzt bei 56°. Die nach den neueren Ansichten möglichen Stereoisomerieen für die beiden letzteren Säuren wurden bisher nicht beobachtet.

Angelikasäure, $C_4H_7 \cdot CO_2H$. In freiem Zustande neben Essigsäure und Valeriansäure in der Wurzel von Angelica Archangelica. Im Römisch-Camillenöl als Isobutyl- (Sdp. 178°) und Amylester (Sdp. 200°). Monocline Nadeln. Smp. 45·5°. Sdp. 185°. In kaltem Wasser schwer löslich. Geht beim anhaltenden Sieden in die isomere Tiglinsäure über. Das Kalksalz $(C_5H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ der Angelikasäure löst sich in der Kälte leicht in Wasser und scheidet sich beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auf 60—70° grossentheils aus.

Tiglinsäure (α-Methylcrotonsäure), $C_4H_7 \cdot CO_2H$. Als Glycerinester im Crotonöl, als Amylester (Sdp. 205°) im Römisch-Camillenöl. Aus Angelikasäure bei deren Erhitzen. Trikline Krystalle. Smp. 64·5°. Sdp. 198·5°. In kaltem Wasser schwer löslich. Das Kalksalz $(C_5H_7O_2)_2 Ca + 3H_2O$ löst sich in kaltem Wasser nur mässig, sehr leicht dagegen in heissem Wasser auf (Unterschied von der Angelikasäure.)

Wie für Croton- und Isocrotonsäure eine Erklärung der Isomerie unter räumlichen Gesichtspunkten angestrebt wird (s. o.), deutet man neuerdings auch die Verschiedenheit der Angelikasäure und Tiglinsäure — unter Annahme ein und derselben Structurformel — durch abweichende räumliche Lagerung (Vgl. B. **24**, R. 668):

Tiglinsäure $\frac{CH_3}{H}>C=C<\frac{CO_2H}{CH_3}$ Angelikasäure $\frac{H}{CH_3}>C=C<\frac{CO_2H}{CH_3}$

α-Methylcrotonsäure α-Methylisocrotonsäure

Die beiden Isomeren geben bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln (Ausschluss des directen Tageslichtes etc.) mit Brom sehr ähnliche isomere Additionsproducte (Smp. 86·5—87·5°) unterscheidbar durch abweichende Löslichkeitsverhältnisse (B. **25**, R. 861.).

Dimethylacrylsäure, $(CH_3)_2C:CH \cdot CO_2H$. Aus β-Oxyisovaleriansäure. Monocline Prismen. Smp. 70°. Sdp. 195°. (Vgl. B. **27**, 1225).

Säuren. $C_6H_{10}O_2$. Von diesen seien nur erwähnt:

1. Hydrosorbinsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Sorbinsäure und Natriumamalgam. Flüssig. Sdp. 208°. — Durch Kochen mit Natronlauge wird die Doppelbindung aus der βγ- in die αβ-Stellung verschoben und es entsteht Isohydrosorbinsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$; aus heissem Wasser glänzende Nadeln, Smp. 33·5°; Sdp. 216°.

2. Brenzterebinsäure, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch trockene Destillation von Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ in kleinen Quantitäten. Flüssigkeit, leichter als Wasser. Geht beim Sieden unter Ringschliessung in das isomere Anhydrid der γ-Oxyisocapronsäure über: $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, Isocaprolacton; Smp. 8°; Sdp. 207°; aus der Brenzterebinsäure auch schon in der Kälte vermittelst concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Teracrylsäure, $C_7H_{12}O_2 = C_3H_7 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2:CH \cdot H$. Durch Destillation der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$. Bei 218° siedende Flüssigkeit. Geht mit conc. BrH in das innere Anhydrid der γ-Oxyheptylsäure über: $C_3H_7 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$; Sdp. 235°.

Nonylensäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, aus Oenanthol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Isononensäure s. B. **28**, R. 59. — Mit Wasserdampf flüchtige Oele.

Dekylensäure, $C_9H_{13} \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Neben Decyllacton bei der Destillation von Hexylparaconsäure. Smp. 10°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Gibt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure das innere Anhydrid der γ-Oxydecylsäure.

Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2 = CH_2:CH\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$. Sehr leicht aus Ricinusöl erhältlich. Man destillirt dasselbe im luftverdünnten Raume, bis der Rückstand in der Retorte plötzlich erstarrt und fractionirt das Uebergegangene unter vermindertem Druck. Smp. 24·5°. Sdp. 275° bei 760 *mm*, nicht ohne Veränderung; 165° bei 15 *mm*. Geht mit HJ und Phosphor in Normalundecylsäure über. Rauchende Salpetersäure oxydirt leicht zu Sebacinsäure $CO_2H\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$; schmelzendes Kalihydrat spaltet unter Umlagerung in Nonylsäure und Essigsäure. Das Bromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ schmilzt bei 38° und gibt mit alkohol. Kali bei gelindem Erwärmen die acetylenartige Dehydroundecylensäure $CH:C.(CH_2)_8\cdot CO_2H$, während beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° unter Umlagerung Undecolsäure entsteht. (B. **29**, 2232.) Die Undecylensäure polymerisirt sich beim Erhitzen.

Oelsäure (Oleïnsäure), $C_{18}H_{34}O_2$. Kommt als Glycerinester in den meisten flüssigen und festen Fetten vor, häufig einen Hauptbestandtheil der fetten Oele bildend (Chevreul 1813). Um die Oelsäure zu isoliren, verseift man Mandelöl oder Baumöl mit Kalilauge und fällt die wässrige Seifenlösung mit Bleiacetat. Das Gemenge der trockenen Bleisalze wird mit Aether extrahirt, wobei nur ölsaures Blei in Lösung geht, da die Bleisalze der Fettsäuren in Aether unlöslich sind (Gottlieb). Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Salzsäure zerlegt, vom Chlorblei abfiltrirt, der Aether verdunstet, im stark luftverdünnten Raume rectificirt und in der Kälte scharf ausgepresst. Smp. 14°. Sdp. 232·5° bei 15 *mm*. $D_{14} = 0{\cdot}898$. Unter gew. Druck destillirt, liefert sie u. a. Sebacinsäure. Je unreiner die Oelsäure ist, um so rascher absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft; die alkoholische Lösung reagirt dann sauer, während diejenige der reinen Säure dieses nicht thut.

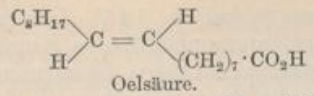
Die Oelsäure geht beim Erhitzen mit HJ und P in gewöhnliche Stearinsäure über. Oxydation mit Salpetersäure liefert Caprinsäure und Korksäure, sowie deren niedere Homologen. Chamäleonlösung gibt Azelainsäure; in alkalischer Lösung eine Dioxystearinsäure. Durch salpetrige Säure wird die Oelsäure in die isomere Elaïdinsäure (s. u). umgewandelt. Durch Auflösen in conc. Schwefelsäure und darauffolgendes Kochen mit Wasser geht die Oelsäure in Oxystearinsäure über. Die Kalischmelze liefert unter Verschiebung der Doppelbindung Palmitinsäure und Essigsäure. Die ölsauren Salze (Oleäte) lassen sich zum Theil aus Alkohol umkrystallisiren; durch Wasser werden sie wie die fettsauren Salze zerlegt.

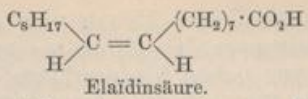
Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2\cdot Na$. Lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren. Zeigt in conc. wässriger Lösung die Eigenschaften eines Colloïds (mangelnde Siedepunktserhöhung, Schaumbildung) vgl. Krafft B. **29**, 1334.

Bleioleat, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$. Pulverig. Schmilzt bei 80°. In Aether löslich.

Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$. Entsteht aus der Oelsäure durch kurzes Einleiten von salpetriger Säure. Smp. 45°. Sdp. 234° bei 15 *mm*. Grosskrystallinische Masse. Die Elaïdinsäure verbindet sich leicht mit Br_2. Verhält sich bei der Kalischmelze und beim Erhitzen mit HJ und P ganz wie die Oelsäure.

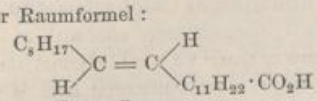
Die namentlich leicht in der Mitte des Molecüls erfolgenden Spaltungen der Oelsäure, sowie ihre Umlagerung in die Elaïdinsäure lassen neuerdings die folgenden stereoisomeren Formeln als die wahrscheinlichsten erscheinen:

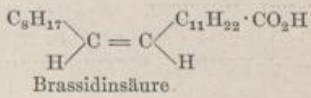

Oelsäure.


Elaïdinsäure.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$. Findet sich als Glycerinester im Rüböl und im fetten Oel des Senfsamens. Das Bleisalz wird zur Gewinnung der Säure mit Aether ausgezogen. Aus Alkohol krystallisirt, bildet die Säure feine Nadeln. Smp. 33—34°. Sdp. 264° bei 15 *mm*. Addirt Brom und Wasserstoff (unter Bildung von Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$). Erucasäure zerfällt bei der Oxydation in Nonylsäure und Brassylsäure. Schmelzendes Kali gibt Arachinsäure und Essigsäure.

Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$. Entsteht aus der vorigen bei Einwirkung von salpetriger Säure. Smp. 60°. Sdp. 265° bei 15 *mm*. Verbindet sich mit Brom. Schmelzendes KHO liefert gleichfalls Arachinsäure und Essigsäure. — Wahrscheinlich sind auch Eruca- und Brassidinsäure structuridentisch und raumisomer (B. 26, R. 795 u. 811) im Sinne der Raumformel:


Erucasäure.


Brassidinsäure.

Einbasische ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Man kann die Säuren dieser Reihe, welche 4 Wasserstoffatome weniger wie die Fettsäuren enthalten, als Carbonsäuren der Acetylenkohlenwasserstoffe auffassen. Demgemäss lassen sie sich in ähnlichem Reactionsverlauf wie die Acetylene selbst, aus den Bromadditionsproducten der Oelsäurereihe, $C_nH_{2n-2}O_2Br_2$, mit alkoholischem Kali darstellen:

$$\underset{\text{Elaïdinsäurebromid}}{C_{18}H_{34}Br_2O_2} + 2KOH = \underset{\text{Stearolsäure.}}{C_{18}H_{32}O_2} + 2KBr + 2HOH.$$

Natronsalze dieser Säuren entstehen aus den Na-verbindungen der Acetylene durch CO_2:

$$\underset{\text{Allylennatrium.}}{C_3H_3Na} + CO_2 = \underset{\text{Tetrolsaures Natron.}}{C_3H_3 \cdot CO_2Na}.$$

Wie die Malonsäure unter Kohlensäureabspaltung in Essigsäure übergeht, liefert die Acetylendicarbonsäure eine Acetylenmonocarbonsäure:

$$\underset{\text{Acetylendicarbonsäure.}}{CO_2H \cdot C \vdots C \cdot CO_2H} = \underset{\text{Propargylsäure.}}{CH \vdots C \cdot CO_2H} + CO_2.$$

Während einzelne Glieder der Reihe eine dreifache Bindung haben, besitzen andere zwei Paare von doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Diese letzteren erhält man durch Einführung von zwei ungesättigten Radicalen (wie z. B. des Allyls C_3H_5) in die Essigsäure.

Propiolsäure, (Propargylsäure, Acetylencarbonsäure), $CH \vdots C \cdot CO_2H$. Das Kalisalz entsteht aus saurem acetylendicarbonsaurem Kali beim Kochen mit Wasser; die freie Säure ebenso aus der Acetylendicarbonsäure. Aus ihrem Kalisalz lässt die freie Säure sich vermittelst SO_4H_2 und Aether isoliren. Die Propargylsäure bildet eine stechend sauer riechende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz. Durch Abkühlung erstarrt, schmilzt sie wieder bei + 6° und siedet

unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei ca. 144°. Die Salze von Edelmetallen werden durch sie reducirt, ammoniakalische Kupfer- und Silberlösung geben Niederschläge, die getrocknet beim Erwärmen explodiren. Im Sonnenlicht polymerisirt sich die Propargylsäure zu Trimesinsäure (1, 3, 5-Benzoltricarbonsäure). Nascirender Wasserstoff führt in Propionsäure über, Brom gibt Dibromacrylsäure vom Smp. 85°; einfache substituirte β-Acrylsäuren entstehen mit HCl, HBr, HJ. Die Salze der Propargylsäure sind in Wasser sehr löslich und leicht zersetzlich. Der Propargylsäureäthylester, $C_3H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, kocht bei 119°.

Chlorpropargylsäure, $CCl \vdots C \cdot CO_2H$, aus Dichloracrylsäure. — Brompropargylsäure, $CBr \vdots C \cdot CO_2H$, (aus Mucobromsäure), aus Aether lange Prismen, zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in $CBr \vdots CH$ und CO_2.

Tetrolsäure, $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$. Aus β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure beim Kochen mit Kalilauge. Aus Allylennatrium und CO_2 (s. o.). In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Tafeln. Smp. 76·5°. Sdp. 203°. Spaltet sich bei Ueberhitzung alsbald in Allylen und CO_2; gibt mit Wasser bei 330° Aceton und CO_2. Ueber Anlagerung von Brom unter Bildung stereoisomerer Dibromcrotonsäuren, s. B. **28**, 1877.

Die drei nächstfolgenden Säuren sind „Diolefincarbonsäuren."

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Im Safte reifer Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) findet sich das Sorbinöl (sog. Parasorbinsäure), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O$, Sdp. 221°, ein lactonartiger Körper. Unter dem Einfluss verschiedener Agentien lagert sich das Sorbinoel um in Sorbinsäure. In Wasser kaum löslich, krystallisirt sie aus Weingeist in Nadeln vom Smp. 134·5°, die unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei ca. 230° sieden. Natriumamalgam führt in ölförmige Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ über.

Diallylessigsäure, $(CH_2 : CH \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$. Durch Zersetzen von Diallylacetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit concentrirter, wässeriger KHO. Ferner beim Erhitzen der Diallylmalonsäure $CO_2H \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO_2H$ durch Abspaltung von CO_2. Im Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Sdp. 222°. Salpetersäure oxydirt zu Tricarballylsäure.

Geraniumsäure, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. Aus Citral durch Erhitzen mit Wasser und Silberoxyd, bequemer aus ihrem Nitril (aus Citraloxim). Oel vom Sdp. 153° unter 13 *mm* (B. **26**, 2717). Geht durch Schütteln mit 70procentiger Schwefelsäure in die ringförmig geschlossene Isogeraniumsäure über.

1. **Dehydroundecylensäure**, $CH \vdots C \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$. Aus Undecylensäuredibromid mit alkoholischem Kali bei 80°, wobei zugleich eine relativ beständige Monobromundecylensäure entsteht. Smp. 43°; Sdp. 175° unter 15 *mm*. Der Aethylester (Sdp. 145° unter 15 *mm*) gibt mit alkoholischem Silbernitrat: $NO_3Ag \cdot AgC \vdots C \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, schwach verpuffend und mit verdünnter Salzsäure den Ester rückbildend. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Sebacinsäure $C_8H_{16}(CO_2H)_2$. Concentrirtes wässriges oder alkoholisches Kali lagert bei 180° zu Undecolsäure um. (B. **29**, 2232.)

2. **Undecolsäure**, $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$. Aus Undecylensäurebromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ (Smp. 38°) direct mit alkoholischem Kali bei 180°. In Wasser fast unlöslich, aus Weingeist silberglänzende Blättchen. Smp. 59·5°; Sdp. 177·5 unter 15 *mm*. Die Kalischmelze gibt Heptylsäure und Essigsäure (2 Mol.); bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure entsteht Azelainsäure $C_7H_{14}(CO_2H)_2$ Smp. 106°.

Myristolsäure, $C_{14}H_{24}O_2$, Smp. 12°. — **Palmitolsäure**, $C_{16}H_{28}O_2$. Smp. 42°.

Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2 = C_8H_{17} \cdot C \vdots C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$. Entsteht aus den Dibromiden der Oelsäure oder Elaidinsäure mit alkoholischem Kali. In Wasser unlöslich, aus Alkohol Prismen. Smp. 48°. Im luftverdünnten Raume destillirbar. Oxydation mit rauchender Salpetersäure gibt

Azelainsäure und Pelargonsäure, welche Spaltung zur Constitutionsformel führt, die auch durch die Zerlegungen der aus Stearolsäure durch Wasseranlagerung und Oximirung darstellbaren Ketoximstearinsäure $C_8H_{17}\cdot CN(OH)\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$ bestätigt wird (B. **27**, 172). Die stearolsauren Salze sind krystallisirbar. Barytsalz $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$. Durch Doppelzersetzung. Aus kochendem Alkohol krystallisirt. Kalksalz $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ca + H_2O$. In kaltem Alkohol mässig lösliche Nadeln.

Behenolsäure, $C_{22}H_{40}O_2 = C_8H_{17}\cdot C \vdots C\cdot(CH_2)_{11}\cdot CO_2\cdot H$ aus den Dibromiden der Eruca- oder Brassidinsäure. Smp. 57·5°. Die Constitution ist in derselben Weise wie für die Stearolsäure ermittelt worden (B. **26**, 1869).

Ketone $C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot C_mH_{2m+1}$.

Durch Oxydation der secundären Alkohole gelangt man zu den Ketonen, die mit den aus den primären Alkoholen entstehenden Aldehyden isomer sind und mit denselben in Bezug auf Bildungsweisen und Reactionen eine sehr grosse Aehnlichkeit besitzen, entsprechend der gemeinsamen CO-gruppe. Aus jedem Secundäralkohol entsteht das Keton durch Umwandlung der Gruppe — CH(OH) — in diejenige — CO — sodass beide Körperklassen eine genau übereinstimmende Zahl von Vertretern aufweisen. Der erste Secundäralkohol, der Isopropylalkohol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. liefert unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen das einfachste Keton, gewöhnliches Aceton oder Dimethylketon $CH_3\cdot CO\cdot CH_3$, und umgekehrt vermag dieses letztere unter Wasserstoffaufnahme wieder Isopropylalkohol zurückzubilden. Die Carbonylgruppe — CO — der Ketone kann nicht, wie die Aldehydgruppe — COH dieses thut, weiteren Sauerstoff aufnehmen, ohne dass gleichzeitig eine Kohlenwasserstoffgruppe C_nH_{2n+1} aboxydirt wird; vielmehr zerfallen die Ketone unter den gewöhnlichen Oxydationsbedingungen sofort in Carbonsäuren mit geringerer Kohlenstoffatomzahl; das Dimethylketon in Essigsäure und Ameisensäure resp. Kohlendioxyd. Die Anzahl der **Isomerieen** ist im Einzelfalle für die Ketone grösser, wie für die Aldehyde mit gleicher Zahl und Verkettung der Kohlenstoffatome. Während man nur einen Normalamylalkohol und einen Normalamylaldehyd $CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot COH$ kennt, existirt, den beiden Secundäramylalkoholen mit „einfacher Verkettung“ der Kohlenstoffatome entsprechend, das Keton $C_5H_{10}O$ in zwei Modificationen, welche durch verschiedene Stellung der Carbonylgruppe isomer sind; man kennt nämlich das Diäthylketon $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ und das Methylnormalpropylketon $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Nomenclatur. Sind die beiden mit der Carbonylgruppe verbundenen Alkoholradicale identisch, wie im Aceton oder im Diäthylketon, so bezeichnet man das Keton auch als ein einfaches, während man bei Verschiedenheit der beiden Alkoholradicale, wie im Methylpropylketon, ein gemischtes Keton vor sich hat. Die Namen der einfachen Ketone werden, wie schon beim „Aceton“, von der Säure, aus welcher sie entstehen können (s. u.) abgeleitet, z. B. Palmiton, Stearon.

Die Ketone lassen sich auch als „Ketosubstitutionsproducte“ der Kohlenwasserstoffe auffassen: um die Stellung der CO-gruppe anzugeben, wird das endständige Kohlen-

stoffatom dann zweckmässig mit ω, die folgenden werden der Reihe nach mit α, β, γ .... γ', β', α' bezeichnet. Aceton heisst dann „Ketopropan", Diäthylketon „β-Ketopentan" u. s. f.

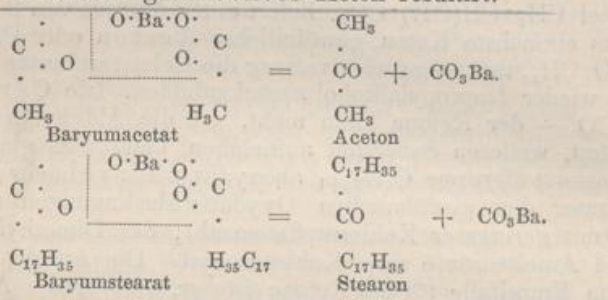
Die wichtigeren Bildungs- oder Darstellungsweisen der Ketone sind folgende:

1. Ketone bilden sich durch die Oxydation secundärer Alkohole, und unter Abspaltung von CO_2 auch durch diejenige von Oxyfettsäuren mit tertiärer C(OH)-gruppe in der α-Stellung.

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 + O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O;$$
$$(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H + O = (CH_3)_2CO + CO_2 + H_2O.$$

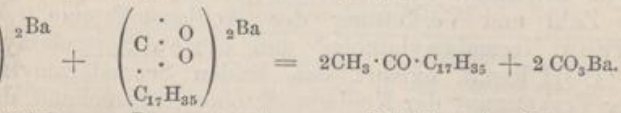
Diese theoretisch bemerkenswertheste Bildungsweise ist jedoch nur in einzelnen Fällen von besonderem praktischen Interesse.

2. Die Ketone lassen sich auch auffassen als Carbonsäuren $R \cdot CO \cdot OH$, deren Hydroxyl OH durch ein Alkoholradical R^I vertreten ist: $R \cdot CO \cdot R^I$ Dieser Auffassung entspricht die wichtigste Darstellungsmethode der Ketone durch trockene Destillation fettsaurer Kalk- oder Barytsalze (mit Ausschluss der ameisensauren Salze, welche stets die Entstehung von Aldehyden veranlassen, S. 117). Man kann entweder ein fettsaures Salz für sich allein erhitzen, und erhält dann ein einfaches Keton; oder man kann mit einem Gemisch von zwei Salzen arbeiten, wobei ein gemischtes Keton resultirt.



Baryumacetat — Aceton

Baryumstearat — Stearon



Baryumacetat — Baryumstearat — Methylheptadecylketon

Wegen der grösseren Beständigkeit resp. Bildungstendenz des Baryumcarbonats CO_3Ba, gegenüber dem Calciumcarbonat, CO_3Ca, ist in vielen Fällen die Verwendung der Barytsalze gegenüber den Kalksalzen entschieden vorzuziehen. Sobald die Ketone im stark luftverdünnten Raume nicht mehr sehr flüchtig, sondern auch hier leicht condensirbar sind, arbeitet man zweckmässig in einem solchen. Um bei den höheren Säuren das vollständige Zusammenschmelzen der Salze, welches ein Entweichen der gebildeten Producte erschwert, zu verhindern, verreibt man mit den gepulverten Salzen noch ein wenig Calciumcarbonat oder Aehnliches.

3. Aus den Ketoncarbonsäuren, $R \cdot CO \cdot R' \cdot CO_2H$, sowie den Ketoncarbonsäuren durch Spaltung (vgl. bei Acetessigester und bei Acetondicarbonsäure), z. B.:

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2(C_2H_5)} + H_2O = \underset{\text{Aceton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

4. Man vermischt 1 Mol. durch Eis gekühltes Zinkalkyl, z. B. Zinkäthyl, vorsichtig mit 1 Mol. eines Säurechlorids, setzt hierauf rasch ein zweites Moleculargewicht Säurechlorid zu. Die Reaction verläuft dann in zwei Phasen; um die bei längerem Stehenlassen erfolgende Einwirkung eines Theils des Zinkäthyls auf das Zwischenproduct ganz zu vermeiden, zersetzt man sehr bald das noch nicht umgewandelte durch Wasser.

a) $CH_3 \cdot COCl + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3 \cdot C(\cdot C_2H_5)(\cdot Cl) \cdot O \cdot Zn \cdot C_2H_5$.

b) $CH_3 \cdot C(\cdot C_2H_5)(\cdot Cl) \cdot O \cdot Zn \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot COCl = 2\,CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 + ZnCl_2$.

Man kann auch, z. B. vortheilhaft bei Darstellung der Pinakoline, sich auf Zusatz von 1 Mol. Säurechlorid beschränken und das Additionsproduct durch Wasser zerlegen:

$$CH_3 \cdot C(\cdot C_2H_5)(\cdot Cl) \cdot O \cdot Zn \cdot C_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 + HCl + ZnO + C_2H_6.$$

Aus Säurechloriden erhält man Ketone auch durch successive Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid und Wasser (B. 22, R. 141).

5. Ketone bilden sich aus den Acetylenhomologen durch Wasseranlagerung. Derart gibt Allylen beim Destilliren seiner Lösung in concentrirter SO_4H_2 mit Wasser Aceton:

$$CH_3 \cdot C \vdots CH + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

In derselben Weise kommt man zu Ketonsäuren von den ungesättigten Säuren, wie Stearolsäure (S. 160).

Aus β-Halogensubstitutionsproducten des Propylens, wie $CH_3 \cdot CBr : CH_2$, entsteht Aceton durch Wasseraufnahme (statt $CH_3 \cdot C(OH) : CH_2$).

Chemisches Verhalten der Ketone.

Im Anfang der homologen Reihe bilden die Ketone farblose Flüssigkeiten von aromatischem Geruch, die mit Alkohol und Aether mischbar sind, sich aber mit zunehmender Moleculargrösse schon sehr bald nicht mehr in Wasser lösen. Die höheren Glieder sind feste, gut krystallisirende Substanzen und die höchsten auch in Alkohol und Aether nur schwer löslich.

1. Nascirender Wasserstoff reducirt die Ketone zu secundären Alkoholen; als Reductionsmittel verwendet man meistens Natriumamalgam:

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3 \cdot CO \cdot CH_3} + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3}.$$

Bei dieser Reaction bilden sich unter Zusammentreten zweier Ketonmolecüle gleichzeitig zweiwerthige Alkohole, die Pinakone:

$$2(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2.$$

Erwärmt man ein solches Pinakon mit Säuren, so erleidet es unter Wasserabspaltung eine eigenthümliche Umlagerung zu einem „Pinakolin" — eine weitere Bildungsweise von Ketonen; aus dem vorstehenden Pinakon erhält man beispielsw. Methyltertiärbutylketon $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_3$.

Die Reduction der Ketone zu Kohlenwasserstoffen, namentlich den höheren Methanhomologen, gelingt am leichtesten, wenn man das Sauerstoffatom mit Hülfe von PCl_5 eliminirt (z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + PCl_5 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 + PCl_3O$), und das entstandene Chlorid mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor erhitzt.

Einfache Ketone, $C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot C_nH_{2n+1}$.

Benennung	Formel	Schmelzpunkt	Specif. Gewicht	Siedepunkt
Dimethylketon, Aceton	$CH_3\cdot CO\cdot CH_3$	—	$D_0=0{\cdot}8144$	56·5°
Diäthylketon, Propion	$C_2H_5\cdot CO\cdot C_2H_5$	—	$D_0=0{\cdot}829$	101°
Dipropylketon, Butyron	$CH_3\cdot(CH_2)_2\cdot CO\cdot(CH_2)_2\cdot CH_3$	—	$D_{20}=0{\cdot}8195$	144°
Diisopropylketon, Isobutyron	$(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$	—	$D_{17}=0{\cdot}8254$	126°
Diisobutylketon, Isovaleron	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$	—	$D_{20}=0{\cdot}833$	181°
Dipentylketon, Capron	$CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CO\cdot(CH_2)_5\cdot CH_3$	+14·6°	$D_{20}=0{\cdot}8262$	226·3°
Dihexylketon, Oenanthon	$CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CO\cdot(CH_2)_5\cdot CH_3$	30°	$D_{30}=0{\cdot}825$	264°
Diheptylketon, Caprylon	$CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot CO\cdot(CH_2)_6\cdot CH_3$	40°	—	—
Dinonylketon, Caprinon	$CH_3\cdot(CH_2)_8\cdot CO\cdot(CH_2)_8\cdot CH_3$	58°	—	—
Diundecylketon, Lauron	$CH_3\cdot(CH_2)_{10}\cdot CO\cdot(CH_2)_{10}\cdot CH_3$	69°	$D_{69}=0{\cdot}8036$	—
Ditridecylketon, Myriston	$CH_3\cdot(CH_2)_{12}\cdot CO\cdot(CH_2)_{12}\cdot CH_3$	76·3°	$D_{76\cdot3}=0{\cdot}8013$	—
Dipentadecylketon, Palmiton	$CH_3\cdot(CH_2)_{14}\cdot CO\cdot(CH_2)_{14}\cdot CH_3$	82·8°	$D_{82\cdot8}=0{\cdot}7997$	—
Diheptadecylketon, Stearon	$CH_3\cdot(CH_2)_{16}\cdot CO\cdot(CH_2)_{16}\cdot CH_3$	84·4°	$D_{88\cdot4}=0{\cdot}7979$	—

2. Das Verhalten der Ketone gegen Oxydationsmittel unterscheidet diese Körper wesentlich von den Aldehyden, indem die Ketone bei der Oxydation unter Spaltung der Kohlenstoffkette sofort zerfallen. Gewöhnlich verwendet man Chromsäuremischung. Die Oxydationsproducte sind ganz von der Natur der Alkyle abhängig; bisweilen zerfällt ein Keton theilweise an einer, theilweise an einer zweiten Stelle des Molecüls. In der Regel bleibt bei gemischten Ketonen mit primärem Alkyl die CO-gruppe unter Uebergang in die CO_2H-gruppe in Verbindung mit dem kleineren Alkyl, während das grössere Alkyl eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt liefert:

$$\underset{\text{Methyläthylketon}}{CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3} + 2CrO_3 = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3\cdot CO_2H} + \underset{\text{Essigsäure}}{CO_2H\cdot CH_3} + Cr_2O_3.$$

$$\underset{\text{Methylnonylketon (aus Rautenöl)}}{CH_3\cdot CO\cdot(CH_2)_8\cdot CH_3} \text{ gibt ebenso } \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3\cdot CO_2H} + \underset{\text{Normalnonylsäure}}{CO_2H\cdot(CH_2)_7\cdot CH_3}.$$

Diese Regel ist jedoch nicht ganz strenge giltig, indem z. B. Aethylpropylketon, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, nicht nur Propionsäure, sondern auch Essigsäure und Buttersäure liefert (vgl. B. **25**, R. 121).

Falls eines der Alkyle ein secundäres ist, wird dasselbe zunächst in ein Keton umgewandelt, welches dann für sich weiterer Oxydation unterliegt:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2 + O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H + CO(CH_3)_2.$$

Gemischte Ketone, $C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot C_mH_{2m+1}$.

Benennung	Formel	Schmelzpunkt	Specif. Gewicht	Siedepunkt
Methyläthylketon	$CH_3\cdot CO\cdot C_2H_5$	—	$D_0=0{\cdot}824$	81°
Methylpropylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_2\cdot CH_3$	—	$D_0=0{\cdot}828$	103°
Methylisopropylketon	$CH_3\cdot CO\cdot CH:(CH_3)_2$	—	$D_0=0{\cdot}822$	95°
Methylbutylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_3\cdot CH_3$	—	$D_0=0{\cdot}8298$	127°
Aethylpropylketon	$C_2H_5\cdot CO\cdot (CH_2)_2\cdot CH_3$	—	$D_0=0{\cdot}833$	124°
α-Methyläthylaceton	$CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$	—	$D_{24/0}=0{\cdot}811$	118°
Methylisobutylketon	$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:(CH_3)_2$	—	$D_0=0{\cdot}8195$	116°
Aethylisopropylketon	$C_2H_5\cdot CO\cdot CH:(CH_3)_2$	—	$D_0=0{\cdot}825$	114·5°
Methyltertiärbutylketon	$CH_3\cdot CO\cdot C:(CH_3)_3$	—	$D_0=0{\cdot}8265$	106°
Methylpentylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_4\cdot CH_3$	—	—	152°
Methylhexylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_5\cdot CH_3$	—	$D_{20}=0{\cdot}8185$	172·5°
Methyloctylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_7\cdot CH_3$	+3·5°	$D_{3\cdot5}=0{\cdot}8379$	215°
Methylnonylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_8\cdot CH_3$	13°	$D_{17\cdot5}=0{\cdot}8295$	224°
Methyldecylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_9\cdot CH_3$	21°	—	247°
Methylundecylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_{10}\cdot CH_3$	28°	$D_{28}=0{\cdot}8229$	263° unter 100 *mm*
Methyldodecylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_{11}\cdot CH_3$	33—34°	—	207·5°
Methyltridecylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_{12}\cdot CH_3$	39°	$D_{39}=0{\cdot}8182$	220·5°
Methyltetradecylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_{13}\cdot CH_3$	43—43·5°	—	232·5°
Methylpentadecylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_{14}\cdot CH_3$	48°	$D_{48}=0{\cdot}8140$	244°
Methylhexadecylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_{15}\cdot CH_3$	51—52·5°	—	254°
Methylheptadecylketon	$CH_3\cdot CO\cdot (CH_2)_{16}\cdot CH_3$	55·5°	$D_{55\cdot5}=0{\cdot}8108$	265°

Ist endlich ein Alkyl ein tertiäres oder aromatisches, so bleibt die Carbonylgruppe bei der Oxydation in Verbindung mit demselben:

$$CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_3 + 2CrO_3 = CH_2O_2 \text{ (resp. } CO_2) + CO_2H\cdot C(CH_3)_3 + Cr_2O_3.$$

$$CH_3\cdot CO\cdot C_6H_5 + 2CrO_3 = CH_2O_2 + CO_2H\cdot C_6H_5 + Cr_2O_3.$$

Diese Verhältnisse lassen sich zur Ermittelung der Constitution von Fettsäuren benützen. Die Valeriansäure aus Valeriana officinalis wird zu diesem Zwecke als Barytsalz mit benzoësaurem Baryt destillirt, wobei ein Butylphenylketon $C_4H_9\cdot CO\cdot C_6H_5$ entsteht. Dieses gibt mit Chrommischung neben Benzoësäure die leicht nachweisbare Isobuttersäure: somit enthält die obige Valeriansäure das Radical Isobutyl $(CH_3)_2CH\cdot CH_2$* und ist Isobutylcarbonsäure $(CH_3)_2\ CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

3. Mehrere Additionsreactionen sind für die Ketone, ähnlich wie für die Aldehyde charakteristisch. Namentlich die Ketone mit dem Atomcomplex $CH_3\cdot CO\cdot$ bilden gleich den Aldehyden Doppelverbindungen mit Alkalibisulfiten: Aceton z. B. gibt so $(CH_3)_2C(OH)(SO_3Na)$. Diese Körper können durch Auspressen, Auswaschen etc. gereinigt und aus ihnen durch Erwärmen mit Alkalicarbonatlösung das Keton wieder abgeschieden werden.

Mit Blausäure CNH entstehen Oxycyanide, welche als die Nitrile von Oxysäuren leicht in diese letzteren übergeführt werden können:

$$(CH_3)_2C(OH)(CN) + 2H_2O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H + NH_3.$$

Mit Chloroform lässt sich das Ketonmolecül unter passenden Reactionsbedingungen gleichfalls vereinigen. Man erhält so Acetonchloroform, $(CH_3)_2C(CCl_3)(OH)$, das mit KOH Oxyisobuttersäure gibt.

4. Die Halogene Chlor und Brom wirken substituirend auf die Wasserstoffatome der Ketone ein.

5. Die wichtigen stickstoffhaltigen Condensationsproducte der Ketone mit Ammoniak (Diacetonamin), mit Hydroxylamin (Ketoxime), mit Amylnitrit (Isonitrosoketone) und mit Phenylhydrazin (Hydrazone) werden weiter unten einzeln für sich eingehend besprochen werden.

Einzelne Glieder der Acetonreihe.

Aceton (Dimethylketon), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Als Essiggeist, wie derselbe durch trockene Destillation von Acetaten erhalten wird, war das Aceton schon längst bekannt; seine Zusammensetzung wurde 1832 durch Liebig festgestellt. Es entsteht auch bei der trockenen Destillation der Citronensäure, des Zuckers oder Gummis (mit Kalk), des Holzes (daher im rohen Holzgeist enthalten). In normalen thierischen Säften, wie im Harn und im Blute, findet es sich spurenweise, reichlicher mitunter in pathologischen Zuständen, wie bei starkem Fieber (Acetonurie) bei Diabetes mellitus. Seine theoretisch interessanten Bildungsweisen wurden oben angegeben. Zur Darstellung des Acetons unterwirft man Calciumacetat, zweckmässiger Baryumacetat, der trockenen Destillation. — Von Methylalkohol lässt das Aceton sich durch Destillation über Chlorcalcium befreien, zu einer vollständigen Reinigung eignet sich auch die gut krystallisirende Natriumbisulfitverbindung, aus welcher beim Erwärmen mit Sodalösung Aceton in Freiheit gesetzt wird.

Das Aceton bildet eine farblose, leicht bewegliche, charakteristisch riechende und scharf schmeckende Flüssigkeit, die bei 56·5° siedet. Das spec. Gew. ist $D_0 = 0{\cdot}8144$; $D_{19{\cdot}3} = 0{\cdot}7920$. Mit Wasser, Alkohol und Aether ist das Aceton mischbar; aus seiner wässrigen Lösung lässt es sich durch Salze, wie Chlorcalcium, wieder abscheiden.

Das Verhalten des Acetons gegen einige Reagentien wurde oben bereits eingehend besprochen: die Reduction führt zu Isopropylalkohol, Chrommischung oxydirt zu Essigsäure und Ameisensäure resp. CO_2. Wasserstoffsuperoxyd führt in ein explosives Trisuperoxyd über (B. 28, 2266). Aceton liefert mit Jodlösung und Ammoniak Jodoform, wodurch es sich in Anwesenheit von Alkohol erkennen lässt. Mit Orthonitrobenzaldehyd und Natronlauge gibt es Indigo — empfindliche Reaction auf Aceton. Wie zur Darstellung von Jodoform findet das Aceton auch Verwendung für die des Chloroforms und namentlich des Sulfonals (s. d.).

Additionsproducte des Acetons. Acetonoxysulfonsaures Natrium $(CH_3)_2C(OH)(SO_3Na)$, und $(CH_3)_2C(OH)(SO_3K)$, bilden sich beim Schütteln von Aceton mit concentrirten Lösungen von Natrium- oder Kaliumbisulfit. In Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Blättchen. Oxyisobuttersäurenitril, $(CH_3)_2C(OH) \cdot (CN)$. Aceton und Blausäure vereinigen sich (auch beim Digeriren von Aceton mit 20—25 procentiger Blausäure) zu einer bei 120° siedenden Flüssigkeit. Acetonchloroform, $(CH_3)_2C(OH) \cdot (CCl_3)$. Campherartig riechende Krystalle. Smp. 96—97°. Sdp. 167°.

Substitutionsproducte des Acetons erhält man theils durch directe Chlorirung, theils durch andere Bildungsweisen.

Monochloraceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Scharf riechendes Liquidum. Sdp. 119°. Unsymm. Dichloraceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl_2$. Direct oder aus Dichloracetessigester durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure. Aetherisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 120°. Symm. Dichloraceton, $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Durch Oxydation von Dichlorhydrin mit Chromsäure. Rhombische Tafeln. Smp. 45°. Sdp. 172·5°. Von den höheren Chloracetonen ist bemerkenswerth das symmetrische Tetrachloraceton. $CHCl_2 \cdot CO \cdot CHCl_2$, das aus Chloranilsäure und Triamidophenol mit Kaliumchlorat und Salzsäure, oder aus Phloroglucin mit Chlor erhalten worden ist. Sdp. 180°. Bei fortgesetzter Chlorirung gibt das Aceton schliesslich Perchloraceton C_3Cl_6O, Smp. — 2°, Sdp. 204°.

Monobromaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$. Scharf riechende Flüssigkeit, sich beim Sieden zersetzend. Perbromaceton, C_3Br_6O, aus salzsaurem Triamidophenol und Brom. Smp. 111°.

Die Polymerisirbarkeit, welche bei den Aldehyden eine so wichtige Rolle spielt, scheint den Ketonen gänzlich abzugehen. Dagegen erleiden sie leicht Condensationen, sowohl für sich, als auch mit verschiedenen Reagentien unter Wasseraustritt.

Condensationsproducte des Acetons (Ketone $C_nH_{2n-2}O$ und $C_nH_{2n-4}O$), wie Mesityloxyd und Phoron werden am besten durch zwei- bis dreiwöchentliches Stehenlassen von mit Salzsäuregas ohne Kühlung gesättigtem Aceton, Zufügen von Kalilauge und Wasser und Fractioniren des abgeschiedenen Oels erhalten.

Mesityloxyd, $C_6H_{10}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_3$. Pfeffermünzähnlich-riechende Flüssigkeit vom Sdp. 130°. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol mischbar. Verhält sich gegen nascirenden Wasserstoff, Natriumbisulfit und Hydroxylamin wie ein Keton; addirt Br_2 und JH. Kochen mit verdünnten Säuren spaltet in 2 Mol. Aceton.

Phoron, $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$. Grosse gelbgrüne Prismen. Smp. 28°, Sdp. 197°. Addirt 4 Br zu einem Tetrabromid, Smp. 89°, und condensirt sich mit Hydroxylamin zu einem bei 48° schmelzenden Oxim $C_9H_{14}(NOH)$; (Sdp. 218°). Phoron regenerirt mit verdünnten Säuren Mesityloxyd und Aceton, zuletzt 3 Mol. Aceton; bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure liefert es, wie auch Aceton und Mesityloxyd, Mesitylen; Phosphorpentoxyd liefert Pseudocumol.

Isomer mit dem Mesityloxyd sind das Dumasin, $C_5H_{10}:CO$. Sdp. 125°; ferner das Acetotetramethylen, $CH_3 \cdot CO \cdot CH:\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}:CH_2$, Sdp. 135°, und das Allylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Sdp. 128—130°.

Isomer mit dem Phoron ist das Campherphoron (Camphren) aus camphersaurem Kalk, Sdp. 200°.

Methyläthylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Entsteht durch Oxydation des secundären Butylalkohols oder Methyläthylcarbinols $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, sowie nach den übrigen allgemeinen Bildungsweisen und wird am besten dargestellt, indem man 10 Theile Methylacetessigester mit 2·5 Theilen 20-procentiger Schwefelsäure unter Rückfluss erhitzt. Aetherisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 81°. $D_0 = 0·829$. Verbindet sich mit Alkalibisulfiten. Chrommischung spaltet Methyläthylketon in zwei Mol. Essigsäure.

Die Ketone $C_5H_{10}O$ sind in drei isomeren Modificationen bekannt:

1. Methylpropylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Durch Destillation einer innigen Mischung von Baryumacetat und Butyrat, durch Oxy-

dation von Methylpropylcarbinol, sowie aus Aethylacetessigester. Sdp. 102°. $D_0 = 0{\cdot}828$. Nimmt Natriumbisulfit leicht auf.

2. **Diäthylketon** (Propion), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Durch trockene Destillation von Baryumpropionat sowie durch Oxydation von Diäthylcarbinol. Sdp. 103°. $D_0 = 0{\cdot}833$. Verbindet sich schwer mit Natriumbisulfit.

3. **Methylisopropylketon**, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : (CH_3)_2$. Aus Baryumacetat und Isobutyrat, oder aus Dimethylacetessigester. Ferner beim Schütteln von Isopropylacetylen mit Schwefelsäure sp. G. 1·6. Sdp. 95°. $D_0 = 0{\cdot}822$. Gibt mit Natriumbisulfit eine Doppelverbindung.

Eine Uebersicht über die höheren einfachen und gemischten Ketone gibt deren tabellarische Zusammenstellung (S. 164 und 165).

Von den einzelnen Ketonen seien nur einige hier nochmals erwähnt.

Aethylpropylketon, $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_3H_7$, liefert bei der Oxydation nicht nur Essigsäure und Buttersäure, sondern auch Propionsäure.

Aethylisobutylketon, $C_2H_5 \cdot CO \cdot i\text{–}C_4H_9$. gibt be der Oxydation vorzugsweise Essigsäure und Isovaleriansäure, daneben aber auch Propionsäure und Isobuttersäure.

Methyltertiärbutylketon (Pinakolin), $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. Bildet sich bei der Destillation von Pinakon (Hexylenglycol) mit verd. SO_4H_2.

Methylhexylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$. Durch Destillation von ricinusölsaurem Natron mit Aetznatron und durch Oxydation von secundärem Octylalkohol (Methylhexylcarbinol).

Methylnonylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$, bildet neben viel Terpen einen Bestandtheil des Rautenöls, aus welchem es durch fractionirte Destillation und Auspressen in der Kälte isolirt werden kann. Künstlich durch trockene Destillation von Baryumacetat mit Caprinat.

Die höheren einfachen wie gemischten Ketone sind von Interesse für die Darstellung und Untersuchung der höheren Normalparaffine und Fettsäuren. Man kennt (s. d. Tab.) solche Ketone mit 11 bis aufwärts mit 19 Kohlenstoffatomen genauer; ferner das **Lauron**, $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO \cdot (CH_2)_{10} \cdot CH_3$, vermittelst trockener Destillation von laurinsaurem Baryt im stark luftverdünnten Raume erhältlich, das **Myriston**, $C_{27}H_{54}O$, aus myristinsaurem Baryt, das **Palmiton**, $C_{31}H_{62}O$, aus palmitinsaurem Baryt und das **Stearon**, $C_{35}H_{70}O$, aus stearinsaurem Baryt. Diese sämmtlichen Ketone lassen sich vermittelst PCl_5 in die Chloride $C_n H_{2n} Cl_2$ überführen, welche ohne weitere Reinigung durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Paraffine übergehen. Auf dem successiven Abbau der höheren Fettsäuren durch die Ketone hindurch beruht ein Beweis für deren normale Constitution, die sich auch aus deren Ueberführbarkeit in die höheren Normalparaffine ergibt, wie dies an den betreffenden Orten des näheren angegeben ist.

Neuerdings gewinnen ungesättigte Ketone mit offenen Ketten oder Ringen mehr und mehr an Bedeutung wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenen und Riechstoffen. Von diesen sei hier nur genannt das **Methylheptenon**, $CH_3 \cdot (CH_3)C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ Sdp. 171—172°. Dasselbe findet sich in einer Reihe von ätherischen Oelen, die Citral, Linalool und Geraniol enthalten und wird durch Chamäleonlösung in einen Ketonglycol verwandelt, der mit Chromsäure in Aceton und Laevulinsäure zerfällt (Constitutionsbeweis, B, 28, 2126.).

Zweiwerthige gesättigte Alkohole oder Glycole.

$C_n H_{2n+2} O_2 = C_n H_{2n}(OH)_2$.

Wie die Glieder der homologen Reihe des Methyl- und Aethylalkohols sich von den Paraffinen ableiten, indem ein Wasserstoffatom

der letzteren durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird, so entstehen die Glycole, wenn an die Stelle von zwei, nicht an das nämliche Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomen der Paraffine zwei Hydroxylgruppen treten. Directe Oxydation der primären Alkohole liefern die Aldehyde $C_n H_{2n+1} \cdot COH$, indem die wahrscheinlich immer zunächst entstehenden Dihydroxylverbindungen $C_n H_{2n+1} \cdot CH(OH)_2$ unbeständig sind und Wasser abspalten; in Derivaten, wie z. B. dem Chloralhydrat, $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$, kennt man zwar Substanzen, die beide Hydroxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, allein auch diese gehen sowohl in der Wärme wie bei chemischen Reactionen aller Art unter Wasserverlust stets alsbald in die Aldehyde über. Im Gegensatz zu derartigen Dihydroxylverbindungen sehr beständig und mit den wesentlichsten Eigenschaften der gewöhnlichen Alkohole ausgerüstet, sind die Glycole zähflüssige, süsslich schmeckende und destillirbare Substanzen oder feste Körper, die zwar nicht wie andere ein- oder mehrwerthige Alkohole in der Natur vorkommen, aber mit Leichtigkeit künstlich erhalten werden (Wurtz 1856. Vgl. S. 48). Aus dem eben Gesagten ergibt sich, dass das Anfangsglied der Glycolreihe bereits zwei Kohlenstoffatome enthält: da man diesen Körper am besten aus Aethylen C_2H_4 als Ausgangsmaterial gewinnt, und in ihm das zweiwerthige Radical (C_2H_4) noch anzunehmen hat, bezeichnet man ihn als Aethylenglycol:

$$C_2H_6O_2 = C_2H_4(OH)_2 = C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\,OH\\CH_2\,OH\end{matrix} = \begin{matrix}C\begin{matrix}OH\\H\\H\end{matrix}\\C\begin{matrix}OH\\H\\H\end{matrix}\end{matrix}$$

Wie diese Formeln andeuten, kann man sich für den Aethylenglycol je nach Bedürfniss auf eine empirische Molecularformel beschränken, oder seine Constitutionsformel benutzen, oder dazwischen liegende abgekürzte Schreibweisen brauchen. Die Stellung des Aethylenglycols unter den übrigen Hydroxylsubstitutionsproducten des Aethans ergibt sich aus der Tab. S. 116. Aus der Formel des Glycols sieht man, dass alle die Umwandlungen, welche Alkohole auf Grund der in ihnen vorhandenen $\cdot CH_2 \cdot OH$-gruppe erleiden können, sich beim Aethylenglycol $(CH_2 \cdot OH)_2$ zweimal nacheinander ausführen lassen. Wie der Aethylalkohol durch den Aldehyd hindurch in Essigsäure übergeht, liefert unter Bildung aldehydartiger Zwischenproducte (vgl. die Tab.) der Aethylenglycol, wenn nur die eine Seite des Molecüls oxydirt wird, die zweiwerthige, einbasische Glycolsäure, bei vollständiger Oxydation dagegen die zweiwerthige, zweibasische Oxalsäure:

$CH_2 \cdot OH$	$CO \cdot OH$	$CO \cdot OH$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$	$CO \cdot OH$

Auch weniger tiefgreifende Umwandlungen, beispielsweise die Aetherbildung, vermögen sich je nach Umständen an den zweiwerthigen Glycolen zweimal zu vollziehen, während das für die einwerthigen Alkohole nur einmal der Fall ist. Neben den primären Glycolen mit der Gruppe $\cdot CH_2 \cdot OH$, kennt man auch secundäre mit $:CH \cdot OH$ und tertiäre $\vdots C \cdot OH$, ganz wie bei den einwerthigen Alkoholen.

Die wichtigsten Darstellungsweisen der Glycole sind folgende:

1. Man verschafft sich die Bromadditionsproducte der Olefine, z. B. Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$, und erhitzt dieselben mit Silberacetat in Eisessiglösung, oder mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_4Br_2 + 2C_2H_3O \cdot OAg = C_2H_4(O \cdot C_2H_3O)_2 + 2AgBr.$$

Die so entstandenen Essigester, z. B. Aethylendiacetat, verseift man:

$$C_2H_4(O \cdot C_2H_3O)_2 + 2KOH = C_2H_4(OH)_2 + 2C_2H_3O \cdot OK.$$

Arbeitet man mit Aethylenbromid, Kaliumacetat und starkem Weingeist, so erfolgt theilweise Verseifung schon beim längeren Kochen der Mischung auch ohne Zusatz von Alkalien. Das Brom der Alkylenbromide lässt sich ferner durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd, oder Alkalicarbonaten, direct durch Hydroxyle ersetzen.

2. Mit wässriger unterchloriger Säure bilden die Olefine „Chlorhydrine", die mit feuchtem Silberoxyd in Glycole übergehen:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4(OH)Cl;$$

$$2\,C_2H_4(OH)Cl + Ag_2O + H_2O = 2\,C_2H_4(OH)_2 + 2\,AgCl.$$

3. Olefine vereinigen sich, obwohl in beschränkter Weise, mit Wasserstoffsuperoxyd zu Glycolen. Durch Kaliumpermanganat in wässriger Lösung werden die Olefine sehr allgemein in Glycole übergeführt (B. **21**, 1230 u. 3359); das Oxydationsmittel wird in kleinen Portionen unter Schütteln zu der in Wasser vertheilten oder gelösten Substanz zugefügt: $C_2H_4 + O + H_2O = C_2H_4(OH)_2$.

4. Glycole bilden sich aus Isobutyraldehyd, sowie aus Gemengen desselben mit anderen Aldehyden, durch alkoholisches Kali, wobei zunächst ein aldolartiges Product entsteht, $R \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COH$, das sich alsdann reducirt (B. **29**, R. 348).

Die Chlor- und Bromhydrine entstehen umgekehrt wieder aus den Glycolen bei Einwirkung von Chlor- oder Bromwassertoff. Man kann sie auch als Substitutionsproducte der einwerthigen Alkohole auffassen, das Aethylenchlorhydrin $C_2H_4(OH) \cdot Cl$ hat z. B. die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Monochloräthylalkohols, da $C_2H_4(OH)Cl = CH_2Cl \cdot CH_2(OH)$ ist. Durch geeignete Reductionsmittel geht es daher auch in Aethylalkohol über. Bei Einwirkung anderer Agentien erhält man aus den Chlorhydrinen zahlreiche andere substituirte Alkohole. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Alkalien auf die Chlorhydrine: es wird denselben hierdurch Halogenwasserstoff entzogen und es bilden sich die inneren Anhydride der Glycole (Alkylenoxyde). Aethylenchlorhydrin liefert so Aethylenoxyd, isomer mit dem gewöhnlichen Aldehyd, der seinerseits bei directer Wasserentziehung aus Aethylenglycol entsteht.

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2(OH) \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \cdot \\ CH_2 \cdot \end{matrix} O + KCl + H_2O.$$

Durch directe Wasserentziehung erhält man solche Alkylenoxyde leicht aus denjenigen Glycolen, in denen die beiden Hydroxylgruppen nicht an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind (α-Stellung), sondern sich in der γ- oder δ-Stellung befinden (B. **18**, 3283; **19**, 2568.).

Aethylenglycol, $C_2H_4(OH)_2$. Aus Aethylen kann der Glycol durch directe Oxydation erhalten werden (s. o.). Am einfachsten gelingt seine

Darstellung, indem man 19 Theile Aethylenbromid mit 14 Theilen Kaliumcarbonat und 100 Theilen Wasser unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis das Bromid vollständig gelöst ist; man fügt hierauf neue Mengen von Bromid und Carbonat zu, erhitzt wieder u. s. f.; von beim Erkalten krystallisirtem BrK wird nöthigenfalls filtrirt; man bekommt so nach 10—14 Tagen etwa 100 Thl. Glycol, der durch Fractioniren gereinigt wird. Aethylenglycol ist eine farblose, schwerbewegliche, süss schmeckende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·125 bei 0°. Sdp. 197·5°. In einer Kältemischung zum Erstarren gebracht schmilzt er wieder bei — 11·5°. Mit Wasser und Alkohol ist er mischbar, in Aether dagegen nur schwer löslich.

Metallisches Natrium gibt unter Wasserstoffentwicklung Mono- und (in der Wärme) Dinatriumglycolat, welche durch Wasser ganz wie die Alkoholate zersetzt werden. Chlorwasserstoff liefert bei 100° Aethylenchlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH_2(OH)$, eine neutrale, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Sdp. 131°; durch Chromsäuremischung geht dasselbe in Chloressigsäure, mit Natriumamalgam dagegen in Aethylalkohol über. Aethylenbromhydrin, flüssig, Sdp. 147°. Glycolmonoacetat, $CH_2(O \cdot C_2H_3O) \cdot CH_2(OH)$, flüssig. Sdp. 182°. Glycoldiacetat, $CH_2(O \cdot C_2H_3O) \cdot CH_2(O \cdot C_2H_3O)$, flüssig, Sdp. 186°. Glycolchloracetin, $CH_2Cl \cdot CH_2(O \cdot C_2H_3O)$, flüssig, Sdp. 144°.

Aethylenoxyd, $C_2H_4O = \begin{matrix} CH_2 \cdot \\ CH_2 \cdot \end{matrix} O$. Aus Aethylenchlorhydrin und Kalilauge (S. 170). Mit dem Aldehyd isomere, bei 13·5° siedende Flüssigkeit, die unter Rückbildung des Chlorhydrins wieder ClH aufnimmt und sich mit Wasser langsam zu Glycol vereinigt. Beim Aufbewahren erfolgt Polymerisation zu einer krystallinischen Masse.

Auch anhydridartige „Polyäthylenglycole" sind bekannt: Diäthylenglycol, $HO \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot OH$, aus Aethylenbromhydrin, $C_2H_4Br(OH)$, und Glycol; Oel; Sdp. 250°. Triäthylenglycol, $HO \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot OH$; Oel; Sdp. 290°.

Propylenglycole, $C_3H_6(OH)_2$. Es sind zwei Modificationen bekannt.

1. Gewöhnl. oder α-Propylenglycol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$, wird aus gewöhnlichem Propylenbromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, dargestellt. Dem Aethylenglycol ähnliche Flüssigkeit, die aber schon bei 189° siedet. $D_0 = 1{\cdot}051$. Gemässigte Oxydation liefert Milchsäure.

α-Propylenoxyd, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2} \cdot O$, siedet bei 35°.

Der α-Propylenglycol besitzt ein „asymmetrisches" Kohlenstoffatom (nämlich das mittlere, indem dieses mit vier verschiedenen Radicalen verbunden ist); aus der optisch inactiven Flüssigkeit lässt sich demgemäss durch Vergährung mit Bacterium termo (wobei die rechtsdrehende Hälfte des Präparats verzehrt wird) activer linksdrehender Glycol gewinnen.

2. Trimethylenglycol oder β-Propylenglycol, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$. Aus Trimethylenbromid, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, mit weingeistigem Kaliumacetat und nachherigem Verseifen des Esters; oder durch Kochen des Bromids mit Kaliumcarbonat und Wasser. Sdp. 216°. $D_0 = 1{\cdot}065$. Gemässigte Oxydation gibt β-Oxypropionsäure.

β-Propylenoxyd oder Trimethylenoxyd $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O}$. Scharf riechende, bei 50° siedende Flüssigkeit, durch Erhitzen des Chlorhydrins, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$, Sdp. 160°, mit Kalilauge.

Je nachdem die Hydroxyle in den Glycolen an benachbarten Kohlenstoffatomen oder in 1,3-, 1,4-Stellung stehen, spricht man von α-, β-, γ-Glycolen u. s. f. Die neue

Nomenclatur hat vorgeschlagen, an den Namen des Kohlenwasserstoffs die Endung „diol" anzuhängen.

Butylenglycole, $C_4H_8(OH)_2$, kennt man 5; etwa neun Amylenglycole, $C_5H_{10}(OH)_2$ und sechs Hexylenglycole, $C_6H_{12}(OH)_2$, worunter das Pinakon, $(CH_3)_2 : C(OH) \cdot C(OH) : (CH_3)_2$, das neben Isopropylalkohol bei der Reduction von Aceton mit Natriumamalgam entsteht; krystallinisch, Smp. 38°, Sdp. 172°; aus Wasser mit $6H_2O$ in Tafeln.

Der Hexadecylenglycol, $CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$, wurde aus Hexadecylenbromid dargestellt; er schmilzt bei 76° und siedet unter 15 *mm* bei 221° (B. **23**, 2354).

Aldehydalkohole.

Diese Substanzen enthalten neben der Aldehydgruppe · COH noch eine Alkoholgruppe : C · OH und verbinden demgemäss die wesentlichen Eigenschaften beider Körperclassen. Reduction führt sie in Glycole, Oxydation dagegen die mit primärer CH_2·OH-gruppe in Oxyfettsäuren über.

Glycolaldehyd, $CH_2(OH) \cdot COH$, aus rohem Bromaldehyd mit Barytwasser entsteht seine Lösung, die Fehling'sche Lösung reducirt und Glyoxalphenylosazon gibt. Bromwasser oxydirt zu Glycolsäure $CH_2(OH) \cdot CO_2H$. Durch verdünntes Alkali wird der Glycolaldehyd zu einer Tetrose polymerisirt, deren in feinen Nadeln krystallisirendes, bei 166—168° schmelzendes Osazon anscheinend mit dem der Erythrose identisch ist. (B. **25**, 2549; 2984.)

Aldol, β-Oxybutylaldehyd, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COH$ (Wurtz). Man mischt Aethylaldehyd und verdünnte Salzsäure bei 0°, lässt 3 Tage bei 15° stehen, verdünnt noch stärker, neutralisirt mit Soda, schüttelt wiederholt mit Aether aus und fängt schliesslich bei der Rectification unter 10 *mm* das bei 85—105° Siedende auf. Die Bildung erfolgt wohl in zwei Phasen: 1. $CH_3 \cdot COH + HCl = CH_3 \cdot CH(OH)Cl$; und sodann 2. $CH_3 \cdot CH(OH)Cl + CH_3 \cdot COH = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COH + HCl$. Das Aldol erscheint als dicker, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbarer Syrup vom spec. Gew. 1·121 bei 0°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt es in Crotonaldehyd und Wasser. Nascirender Wasserstoff reducirt zu β-Butylenglycol, Silberoxyd führt in Oxybuttersäure über. Bei längerem Stehen geht Aldol in das polymere Paraldol $(C_4H_8O_2)_n$, Smp. 80—90°, über. Lässt man es bei der Darstellung zu lange mit Salzsäure in Berührung, dann condensiren sich zwei Aldolmolecüle zu Dialdin, Krystalle vom Smp. 139°, die noch Aldehydcharakter haben und daher ammoniakalische Silberlösung reduciren; in Folge der Bildung von Dialdin wird natürlich die Ausbeute an Aldol dann wesentlich verringert.

Zweiwerthige einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

Da man die Eigenschaften der Alkohole auf den Eintritt von „Hydroxylgruppen" in die Kohlenwasserstoffe zurückzuführen vermag, und ebenso das Verhalten der Carbonsäuren leicht mit Hilfe der „Carboxylgruppen" erklären kann, ist es ohne weiteres verständlich, dass Verbindungen, in deren Molecül sowohl eine Hydroxyl-, wie eine Carboxylgruppe auftritt, das chemische Verhalten jener beider Körperclassen in sich vereinigen müssen. Dementsprechend bezeichnet man derartige Säuren mitunter als Alkoholsäuren, öfter noch als Oxysäuren, da sie aus den Fettsäuren durch Einführung der Hydroxylgruppe an Stelle von Wasserstoff darstellbar sind. Die Anfangsglieder der Reihe, die

Glycolsäure (Oxyessigsäure), $CH_2(OH)(CO_2H)$, und Milchsäure (Oxypropionsäure), $C_2H_4(OH)(CO_2H)$, erscheinen zugleich als deren wichtigste Repräsentanten; je nachdem in diesen Substanzen, wie in ihren Homologen, die Carboxylgruppe oder die Hydroxylgruppe der Einwirkung geeigneter Agentien unterworfen wird, zeigen die entstehenden Producte die Eigenthümlichkeiten von Säurederivaten oder von Alkoholderivaten.

Man kann schon die hypothetische Kohlensäure $(HO)(CO_2H)$ als Oxysäure auffassen und von der Ameisensäure $H{\cdot}CO_2H$ ableiten: da sie jedoch in ihren Salzen und zahlreichen anderen Derivaten als zweibasische Säure fungirt, wird sie zweckmässig von den übrigen einbasischen Oxysäuren abgesondert betrachtet.

Von jeder einzelnen Fettsäure gelangt man zu soviel isomeren Oxysäuren, als verschiedengestellte Wasserstoffatome der ersteren durch Hydroxylgruppen ersetzt werden können; die Anzahl der isomeren Oxysäuren stimmt demnach völlig mit derjenigen der monohalogensubstituirten Fettsäuren (S. 149) überein, und wie bei diesen letzteren spricht man von einer α-, β-, γ-, δ-Oxysäure u. s. f., je nach Stellung des Hydroxyls in der Kohlenstoffkette. Es gibt also bei der Propionsäure, den zwei Brompropionsäuren entsprechend, zwei Oxypropionsäuren:
$CH_3 \cdot {}^*CH(OH) \cdot CO_2H$ α-Oxypropions. $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ β-Oxypropionsäure.

Da sich indessen in der α-Oxypropionsäure (Milchsäure) ein mit vier unter einander verschiedenen Radicalen verbundenes Kohlenstoffatom *C, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, befindet, gibt es für die α-Oxypropionsäure auf Grund der neueren stereochemischen Anschauungen noch weitere (3) Möglichkeiten räumlicher Isomerieen.

Die Buttersäure kann die OH-gruppe in drei, die Isobuttersäure dagegen nur in zwei wesentlich verschiedenen Stellungen aufnehmen:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ α-Oxybuttersäure; $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ β-Oxybuttersäure; $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ γ-Oxybuttersäure

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} : C(OH) \cdot CO_2H$ α-Oxyisobuttersäure. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2(OH) \end{matrix} : CH \cdot CO_2H$ β-Oxyisobuttersäure.

Die Constitution der Oxysäuren ergibt sich theils aus ihren Bildungsweisen (s. u.), theils aus ihrem Verhalten (nur die $CH_2(OH)$-gruppe lässt sich durch Oxydation in eine $CO(OH)$-gruppe unter Bildung einer zweibasischen Säure, wie Malonsäure oder Bernsteinsäure, überführen etc.). Bemerkenswerth ist ferner, dass, im Gegensatz zu den in freiem Zustande existenzfähigen α- und β-Oxysäuren, die γ- und δ-Säuren zwar in ihren Salzen und Estern beständig sind, aber bei der Abscheidung aus dem letzteren nicht als Hydrate erhalten werden, sondern unter Wasserabspaltung sofort in ihre inneren Anhydride, die **Lactone**, übergehen. Anhydridbildung ist ausserdem für die Oxysäuren noch in verschiedener Weise möglich, je nachdem die Wasserabspaltung auf die Hydroxylgruppe, oder auf die Carboxylgruppe, oder auf beide zugleich sich erstreckt.

Darstellungsweisen der Oxyfettsäuren.

1. Man ersetzt das Halogenatom α-monosubstituirter Fettsäuren durch Hydroxyl, indem man kochendes Wasser, oder feuchtes Silberoxyd, oder wässerige Alkalien auf dieselben einwirken lässt:

$$\underset{\text{Monochloressigsäure}}{CH_2Cl \cdot CO_2H} + KOH = \underset{\text{Glycolsäure}}{CH_2(OH) \cdot CO_2H} + KCl.$$

Aus den β-Halogenfettsäuren bilden sich bei einer derartigen Behandlung leicht ungesättigte Säuren; aus den γ-Säuren entstehen Salze von γ-Oxysäuren, welche letzteren in Lactone übergehen, sobald man sie in Freiheit setzt. Verwendet man statt wässeriger Alkalien gelöste Alkalicarbonate, dann erhält man sofort Lactone.

2. Fettsäuren mit einer CH-gruppe (einem tertiären Wasserstoffatom lassen sich durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung direct oxydiren:

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2:CH\cdot CO_2H} + O = \underset{\text{Oxyisobuttersäure}}{(CH_3)_2:C(OH)\cdot CO_2H}.$$

Durch Erhitzen von propionsaurem Kupfer $(C_3H_5O_2)_2Cu$ mit Wasser auf 180° erhält man Milchsäure (α-Oxypropionsäure) neben Propionsäure u. Cu (B. 28, R. 14).

3. Ungesättigte Fettsäuren gehen beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien auf 100° in Salze der Oxysäuren über.

4. Aus Ketonsäuren, Aldehydsäuren, Dicarbonsäuren durch Reduction (mit Natriumamalgam, Zink und Salzsäure):

$$\underset{\text{Glyoxylsäure}}{CHO\cdot CO_2H} + 2Na + 2H_2O = \underset{\text{glycolsaures Natron}}{CH_2(OH)\cdot CO_2Na} + NaOH + H_2O.$$

5. Aus Amidofettsäuren bei Behandlung mit salpetriger Säure:

$$CH_2(NH_2)\cdot CO_2H + NO_2H = CH_2(OH)\cdot CO_2H + N_2 + H_2O.$$

6. Aus Glycolen mit einer $CH_2(OH)$-gruppe bei vorsichtiger Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, oder Sauerstoff und Platinschwamm:

$$CH_2(OH)\cdot CH_2(OH) + O_2 = CH_2(OH)\cdot CO_2H + H_2O.$$
$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH) + O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H + H_2O. —$$

Auch durch Synthesen mit Kohlenstoffzuführung erhält man Oxysäuren.

7. Aldehyde und Ketone nehmen Blausäure auf, zu Cyanhydrinen; verseift man letztere, so geht die eingeführte CN-gruppe in CO_2H über:

$$CH_3\cdot CHO + HCN = CH_3\cdot CH(OH)(CN)$$ (Aethylidencyanhydrin);
$$CH_3\cdot CH(OH)(CN) + 2H_2O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H + NH_3.$$

Auf diesem Wege gelangt man von zahlreichen Substanzen durch die Aldehyde und Ketone hindurch zu kohlenstoffreicheren Oxysäuren. Man erwärmt mit der berechneten Menge einer 20—30-procentigen Blausäure in geschlossenem Gefäss, oder man setzt zu der ätherischen Lösung des Aldehyds oder Ketons Cyankaliumpulver und hierauf langsam concentrirte Salzsäure, und verseift mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.

8. Die Chlorhydrine, wie Aethylenchlorhydrin, kann man durch CNK in Cyanide überführen, und letztere dann verseifen:

$$CH_2(OH)\cdot CH_2Cl + CNK = CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CN + KCl \text{ etc.}$$

9. Bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder einer Mischung von Jodalkylen und Zink) auf Oxalsäureester erfolgt Vertretung des doppelt gebundenen Sauerstoffs einer Carboxylgruppe durch Alkyle:

$$\left.\begin{matrix} CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right\} \rightarrow \left.\begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot OH \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right\} = \underset{\text{α-Oxyisobuttersäureäthylester}}{(CH_3)_2:C(OH)\cdot CO_2(C_2H_5)}.$$

Da die Reaction in mehreren Phasen verläuft, so kann man auch nur ein Alkylradical (sowie H), oder successive 2 Alkyle für O einführen (A. 183, 184.).

10. Alkylirte Tartronsäure, $CR(OH)\cdot\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$, spalten leicht CO_2 ab; man gewinnt diese Säuren aus den Malonsäureestern (s. u.).

Verhalten der Oxysäuren.

Die gleichzeitig alkoholische und saure Natur der Oxysäuren tritt in ihrem Verhalten gegen manche Reagentien, ferner auch in den Eigenschaften der durch Aether-, Ester- oder Anhydridbildung aus ihnen entstehenden Verbindungen deutlich zu Tage.

Durch PCl_5 geht Glycolsäure in Chloracetylchlorid über:

$$CH_2(OH)\cdot CO\cdot OH + 2PCl_5 = CH_2Cl\cdot COCl + 2POCl_3 + 2ClH.$$

Wasser zersetzt in der Kälte nur die COCl-gruppe, und gibt Monochloressigsäure, während das andere Chloratom ebenso fest gebunden ist, wie in Kohlenwasserstoffen, z. B. im Aethylchlorid:

$$CH_2Cl\cdot COCl + H_2O = CH_2Cl\cdot COOH + ClH. \text{ —}$$

Man verschafft sich den flüssigen Aethylglycolsäureäthylester $CH_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CO(O\cdot C_2H_5)$, indem man zunächst Monochloressigsäure, $CH_2Cl\cdot CO_2H$, in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat, $NaO.C_2H_5$, behandelt und das Natronsalz der Aethylglycolsäure, $CH_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot ONa$, mit Jodäthyl C_2H_5J in absolut alkoholischer Lösung auf 100° erhitzt. Verseift man nun den Aether, $CH_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CO(O\cdot C_2H_5)$. Sdp. 152° durch Kochen mit wässrigen Alkalien, so erhält man die Aethylglycolsäure, $CH_2(O\cdot C_2H_5)\cdot COOH$, wiederum zurück, beständig gegen den Ueberschuss von Alkali, wie das bei alkoholischen Aethern der Fall ist.

Bereits oben wurde erwähnt, dass die Oxydation dieser Säuren ganz wie bei den entsprechend zusammengesetzten Alkoholen verläuft, z. B.:

$$CH_2\cdot(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + O_2 = CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + H_2O.$$

$$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H + O_2 = (CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H + H_2O + CO_2.$$

$$(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CO_2H + O = (CH_3)_2CO + H_2O + CO_2.$$

Die Oxysäuren sind zum Theil nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen, und bilden dann farblose Syrupe; in Wasser lösen sie sich, in Folge der eingetretenen Hydroxylgruppe, weit leichter als Fettsäuren von entsprechender Kohlenstoffatomzahl. Für die Bearbeitung ebenso erschwerend ist der Umstand, dass sie grösstentheils nicht unzersetzt flüchtig sind, vielmehr unter Wasserabspaltung und Anhydridbildung zerfallen. Erwähnt wurde bereits die Leichtigkeit, mit der die γ-Oxysäuren in innere Anhydride, dem längstbekannten Bernsteinsäureanhydrid (s. d.) vergleichbare Fünferringe, die sog. „Lactone" übergehen (1). Die höheren β-Oxysäuren liefern bei der Destillation eine ungesättigte Säure, wobei das mit OH zusammentretende Wasserstoffatom nie von einer CH_3-gruppe geliefert wird (2); mitunter erfolgt auch die Spaltung in einen Aldehyd und eine Säure (3). Die α-Oxysäuren zerfallen bei der Destillation meistens in Wasser und Anhydride (4); einzelne, wie $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CO_2H$, verflüchtigen sich unzersetzt. Man hat z. B.:

(1) $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H = \overline{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O} + H_2O.$

(2) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H = CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H + H_2O.$

(3) $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5)\cdot CO_2H = CH_3\cdot COH + CH(C_2H_5)_2\cdot CO_2H.$

(4) $2\,CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H = CH_3\cdot CH{<}^{O-CO}_{CO-O}{>}CH\cdot CH_3 + 2\,H_2O.$

Einzelne Oxyfettsäuren.

Glycolsäure, Oxyessigsäure, $CH_2(OH)\cdot CO_2H$. Von Strecker 1848 zuerst aus Glycocoll $CH_2(NH_2)\cdot CO_2H$, später aus Monochloressigsäure,

durch Oxydation von Glycol $CH_2(OH)\cdot CH_2(OH)$ oder von Aethylalkohol mit verdünnter Salpetersäure. Wurde in den unreifen Weinbeeren etc. beobachtet. Durch Umkrystallisiren aus alkoholfreiem Aether erhält man die reine und luftbeständige Säure in blättrigen Krystallen, Smp. 80°.

Erhitzt man Glycolsäure auf 100°, so entsteht das Glycolsäureanhydrid, $CH_2(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Smp. ca. 130°, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei stärkerem Erhitzen entsteht ein Polyglycolid $(C_2H_2O_2)_n$, in Wasser kaum lösliches Pulver, Smp. 223°; dasselbe zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck in das einfache Glycolid, $CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot CO\cdot O$, glänzende Blätter. Smp. 87°; beim Kochen mit Wasser gehen diese Anhydridformen wieder in Glycolsäure über. Diglycolsäure, $O(CH_2\cdot CO_2H)_2$, das Alkoholanhydrid der Glycolsäure, aus Monochloressigsäure durch Kochen mit Magnesia oder Kalk neben Glycolsäure; grosse rhombische Prismen mit 1 H_2O, wasserfrei. Smp. 148°. Die Diglycolsäure gibt beim Erhitzen Diglycolsäureanhydrid, $CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_2O$, Smp. 97°, Sdp. 241°. Diese letzteren ätherartigen Alkoholanhydride der Glycolsäure sind relativ beständig und gehen beim Kochen mit Wasser nicht wieder in die Säure über.

Das Verhalten der Glycolsäure gegen verschiedene Agentien wurde bereits vorstehend erörtert; als Oxyessigsäure ist sie eine starke Säure, und bildet wie die Essigsäure fast durchweg lösliche und gut krystallisirende Salze. Das Calciumglycolat, $(C_2H_3O_3)_2Ca$. löst sich in 80 Thln. Wasser von 15°, in 19 Thln. von 100°; beim Verdunsten krystallisirt es mit 4 H_2O, beim Erkalten der gesättigten heissen Lösung mit 3 H_2O. Silberglycolat, $C_2H_3O_3Ag$, bildet einen in kaltem Wasser schwer löslichen, krystallinisch werdenden Niederschlag. — Beim Erhitzen der Salze für sich oder mit conc. Schwefelsäure spaltet sich die Glycolsäure in Paramethylaldehyd und Ameisensäure: $CH_2(OH)\cdot CO_2H = CH_2O + H\cdot CO_2H$. Glycolsäureäthylester $CH_2(OH)\cdot CO_2(C_2H_5)$, flüssig. Sdp. 155°.

Die Glycolsäure behält ihren einbasischen Charakter bei Metamorphosen, die mit dem alkoholischen Hydroxyl erfolgen. Man hat hiernach eine Aethylglycolsäure, $CH_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$, nicht ganz unzersetzt gegen 190° siedend; Acetoglycolsäure, $CH_2(O\cdot C_2H_3O)\cdot CO_2H$, nicht in freiem Zustande, aber in Form ihres bei 179° siedenden Aethylesters bekannt u. s. w.

Oxypropionsäuren, Milchsäuren, Acidum lacticum, $C_3H_6O_3 = C_2H_4(OH)\cdot CO_2H$. In Betreff der Isomerieen vgl. S. 173.

Scheele fand 1780 die Milchsäure in der sauren Milch, Berzelius 1808 in der Muskelflüssigkeit; Liebig erkannte 1847 die Verschiedenheit beider, der „Gährungsmilchsäure" und der „Fleischmilchsäure." Wurtz stellte 1858 die erstere durch Oxydation von Propylenglycol dar, Kolbe zeigte 1859, dass sie als Oxypropionsäure aufzufassen ist. Die von J. Wislicenus an den isomeren Oxypropionsäuren ausgeführten Studien waren von Bedeutung für die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Während nun zahlreiche gut charakterisirte Derivate der Gährungsmilchsäure vorlagen, galt das Säurehydrat für nicht im reinen Zustande existenzfähig und wurde stets nur als wasser- und anhydridhaltiger Syrup beschrieben; erst 1894, mit Hilfe der Methoden der Vacuumdestillation, wurde die reine Säure in krystallisirtem Zustand isolirt (B. 28, 2589).

1. Gew. Gährungsmilchsäure, α-Oxypropionsäure, Aethylidenmilchsäure. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Wird aus gleichen Molecülen Rechts- und Linksmilchsäure gebildet. Entsteht durch die Milchsäuregährung des Zuckers (Milchzuckers, Rohrzuckers) und ähnlicher Körper (Dextrin, Gummi, Stärke), die unter dem Einfluss der Milchsäurebacterien

in Gegenwart faulender Eiweisstoffe (namentlich von Casein) bei etwa 35—50° in 8—10 Tagen verläuft (bei weiterem Stehenlassen bildet sich Buttersäure S. 137).

Um die Mischung neutral zu erhalten (da eine zu grosse Säuremenge die Gährung sistirt) setzt man Zinkcarbonat zu; schliesslich kocht man auf, filtrirt und dampft das Filtrat zur Krystallisation des milchsauren Zinks ein. Das Zinksalz wird durch H_2S zersetzt und die wässrige Lösung eingedunstet. — Synthetisch lässt sich die Gährungsmilchsäure nach den verschiedenen allgemeinen Methoden (s. o.) erhalten: aus α-Propylenglycol, aus Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ (durch Reduction), aus α-Chlor- oder Brompropionsäure und Alkalien, aus Alanin $CH_3 \cdot CH_2(NH_2) \cdot CO_2H$ und salpetriger Säure u. s. f. Zur Darstellung besonders zu empfehlen ist die Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf Invertzucker (B. **15**, 699). In einer Zweiliterflasche invertirt man durch 3-stündiges Erhitzen auf 50° 500 *gr* Rohrzucker mit 250 *gr* Wasser und 10 *cc* Schwefelsäure (3 Thle. Säure mit 4 Thln. Wasser, auf die zu verwendende Natronlauge eingestellt); unter Kühlung und Umschütteln mischt man mit 400 *cc* conc. Natronlauge (1 Natronhydrat : 1 Wasser) und erwärmt schliesslich auf 60—70°, bis alkalische Kupferoxydlösung nicht mehr reducirt wird; schliesslich neutralisirt man sämmtliche zugesetzte Natronlauge durch eine berechnete Menge titrirter Schwefelsäure. Die Ausscheidung des Natriumsulfats wird nach 1-tägigem Stehen durch Zusatz von 95-proc. Alkohol vervollständigt, von der Krystallisation abgesaugt, die Hälfte der weingeistigen Lösung mit CO_3Zn im Wasserbade neutralisirt, kochend heiss filtrirt und mit der anderen Hälfte vereinigt. Nach 36 Stunden hat sich das milchsaure Zink abgeschieden; man presst ab und krystallisirt nochmals um.

Die käufliche Milchsäure bildet einen Syrup vom spec. Gew. 1.248 bei 15°. Unter einem Druck von 15 *mm* siedet sie in kleineren Mengen grossentheils unzersetzt bei 122°; das in der warm gehaltenen Vorlage aufgefangene Destillat besteht zu etwa 99 Pct. aus Milchsäure und erstarrt bei guter Abkühlung zu einer harten Krystallmasse vom Smp. 18°. Mit Wasser und Alkohol ist sie mischbar, weniger löslich in Aether. Ihre Anhydridbildung beginnt schon bevor alles Lösungswasser entwichen ist, und beim Stehen im Exsiccator bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck liefert sie neben Lactid auch Spaltungsproducte: Aldehyd, CO, H_2O u. a.; glatter zerfällt sie mit verdünnter Schwefelsäure bei 130° in Aldehyd und Ameisensäure ($CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CHO + H \cdot CO_2H$). Auch mit Oxydationsmitteln liefert sie Aldehyd resp. Essigsäure, mit NO_3H Oxalsäure, mit MnO_4K Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$. Mit PCl_5 entsteht aus den Salzen $CH_3 \cdot CHCl \cdot COCl$.

Die gährungsmilchsauren Salze oder Lactate lösen sich meist leicht in siedendem Wasser, schwer in siedendem Alkohol, gar nicht in Aether; die Alkalisalze sind zerfliesslich. Calciumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, kurze Nadeln, meist concentrisch gruppirt; löslich in 9·5 Thln. kalten Wassers. Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, rhombische Nadeln oder Säulen mit monoclinem Habitus, löslich in 50 Theilen kalten und in 6 Theilen kochenden Wassers, in Alkohol fast unlöslich. Ferrolactat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, durch Lösen von Eisenfeile in Milchsäure, grosse hellgelbe Nadeln oder Krusten, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol kaum löslich. Milchsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2(C_2H_5)$, farb- und nahezu geruchlose Flüssigkeit. Sdp. 154·5°. Aethylmilchsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2(C_2H_5)$, aus $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2(C_2H_5)$ und Natriumäthylat. Sdp. 155°. Kochen mit Alkalien liefert die einbasische, bei ca. 195° nicht ganz unzersetzt siedende Aethylmilchsäure, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

in Gegenwart faulender Eiweisstoffe (namentlich von Casein) bei etwa 35—50° in 8—10 Tagen verläuft (bei weiterem Stehenlassen bildet sich Buttersäure S. 137).

Um die Mischung neutral zu erhalten (da eine zu grosse Säuremenge die Gährung sistirt) setzt man Zinkcarbonat zu; schliesslich kocht man auf, filtrirt und dampft das Filtrat zur Krystallisation des milchsauren Zinks ein. Das Zinksalz wird durch H_2S zersetzt und die wässrige Lösung eingedunstet. — Synthetisch lässt sich die Gährungsmilchsäure nach den verschiedenen allgemeinen Methoden (s. o) erhalten: aus α-Propylenglycol, aus Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ (durch Reduction), aus α-Chlor- oder Brompropion[illegible] Zur Da[illegible] lauge a[illegible] diges E[illegible] (3 Thle[illegible] unter [illegible] hydrat[illegible] lösung[illegible] Natron[illegible] Natriu[illegible] ständig[illegible] CO_3Zn[illegible] vereini[illegible] und k[illegible]

bei 1[illegible] gross[illegible] aufge[illegible] starr[illegible] Mit[illegible] Ihre[illegible] ist,[illegible] Bei[illegible] auch[illegible] mit[illegible] (CH[illegible] dati[illegible] säu[illegible] aus[illegible]

sied[illegible] sind[illegible] tris[illegible] rho[illegible] und[illegible] (C_2[illegible] ode[illegible] ätl[illegible]

Sdp. 154·5°. Aethylmilchsäureäthylester [illegible] $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2(C_2H_5)$ und Natriumäthylat. Sdp. 155°. Kochen mit Alkalien liefert die einbasische, bei ca. 195° nicht ganz unzersetzt siedende Aethylmilchsäure, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

in Gegenwart faulender Eiweisstoffe (namentlich von Casein) bei etwa 35—50° in 8—10 Tagen verläuft (bei weiterem Stehenlassen bildet sich Buttersäure S. 137).

Um die Mischung neutral zu erhalten (da eine zu grosse Säuremenge die Gährung sistirt) setzt man Zinkcarbonat zu; schliesslich kocht man auf, filtrirt und dampft das Filtrat zur Krystallisation des milchsauren Zinks ein. Das Zinksalz wird durch H_2S zersetzt und die wässrige Lösung eingedunstet. — Synthetisch lässt sich die Gährungsmilchsäure nach den verschiedenen allgemeinen Methoden (s. o.) erhalten: aus α-Propylenglycol, aus Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ (durch Reduction), aus α-Chlor- oder Brompropionsäure und Alkalien, aus Alanin $CH_3 \cdot CH_2(NH_2) \cdot CO_2H$ und salpetriger Säure u. s. f. Zur Darstellung besonders zu empfehlen ist die Einwirkung von concentrirter Natron-

sind zerfliesslich. Calciumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, kurze Nadeln, meist concentrisch gruppirt; löslich in 9·5 Thln. kalten Wassers. Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, rhombische Nadeln oder Säulen mit monoclinem Habitus, löslich in 50 Theilen kalten und in 6 Theilen kochenden Wassers, in Alkohol fast unlöslich. Ferrolactat. $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, durch Lösen von Eisenfeile in Milchsäure, grosse hellgelbe Nadeln oder Krusten, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol kaum löslich. Milchsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2(C_2H_5)$, farb- und nahezu geruchlose Flüssigkeit. Sdp. 154·5°. Aethylmilchsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2(C_2H_5)$, aus $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2(C_2H_5)$ und Natriumäthylat. Sdp. 155°. Kochen mit Alkalien liefert die einbasische, bei ca. 195° nicht ganz unzersetzt siedende Aethylmilchsäure, $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

NaOCl.
Oxalsäure

[illegible]

in Schwierigkeiten folgen lagernden Schriften in gewaltig gegen Zahlung von 6 Rthlr. Verwahrungskosten in Empfang zu nehmen.

Die deutsche Bank ist gleichfalls beauftragt die Mäntel von 5 Aktien etc. (ohne Talon und ohne Coupon) am Amtsgericht. Abt. 9. Hinterlegungsstelle N.L. 355/23 einzufordern, falls diese Aktien noch nicht vom Amtsgericht an die laut Ihrer meinem Schreiben vom 18 Okt. 26. an die deutsche Bank abgeliefert worden sind.

Erstes Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$. Aus Milchsäure bei 130—150°; synthetisch aus Kaliumlactat und α-Brompropionsäure, als amorphe, kaum lösliche Masse:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH) \\ \dot{C}O\cdot OK \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2H \\ \dot{C}HBr\cdot CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH)\ CO_2H \\ \dot{C}O\cdot O\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix} + KBr.$$

Lactid (Zweites Anhydrid), $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot O\cdot CO \\ \dot{C}O\cdot O\cdot \dot{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$, aus dem vorigen durch weitere Wasserabspaltung, bei der Destillation von Milchsäure etc. Smp. 125°; Sdp. 255°. Wasser regenerirt Milchsäure.

Substitutionsproducte der Milchsäure.

β-Chlormilchsäure $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Tafeln. Smp. 79°. Durch Synthesen. Dichlormilchsäure, $CHCl_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zerfliessliche Tafeln. Smp. 77°. Trichlormilchsäure, $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Aus Chloralcyanhydrin, $CCl_3\cdot CH(OH)(CN)$, durch Erwärmen mit conc. Salzsäure. Smp. 105—110°. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. Zerfällt durch Alkalien in $CCl_3\cdot CHO$ und $H\cdot CO_2H$. Gibt mit Chloral bei 150° Chloralid $CCl_3\cdot CH:\overset{O}{\underset{CO_2}{}}:CH\cdot CCl_3$. Smp. 115°. Sdp. 273°.

Optisch active Milchsäuren.

In Uebereinstimmung mit zahlreichen ähnlichen Thatsachen hat man schon seit längerer Zeit angenommen, es bestehe die optisch inactive Gährungsmilchsäure aus zwei gleich constituirten, aber in Folge ihres asymmetrischen Kohlenstoffatoms theoretisch denkbaren räumlichen Isomeren, einer rechts- und einer linksdrehenden Modification. Die Zerlegung der gewöhnlichen Milchsäure in letztere wurde nun durch fractionirte Krystallisation sowohl des Strychninsalzes, als auch des Zinkammoniumdoppelsalzes bewirkt. Die Formel beider activer Salze ist $C_9H_{15}O_9Zn(NH_4)\cdot 2H_2O$ und ihr Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \pm 6{\cdot}06°$.

2. **Fleischmilchsäure**, Rechtsmilchsäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Die gewöhnliche Gährungsmilchsäure liefert, wenn man die Lösung ihres Ammonsalzes mit Penicillum glaucum versetzt und gähren lässt, eine Lösung, die rechtsdrehende Fleischmilchsäure enthält. Durch die Pilzzugabe wird vorzugsweise die Linksmilchsäure zerstört.

Aus ähnlichen Gründen hat man daher in manchen thierischen Organen, vor allem in der Fleischflüssigkeit, nur die rechtsdrehende Fleischmilchsäure aufgefunden. Zu ihrer Gewinnung beseitigt man aus der letzteren Albumin, Phosphorsäure und Kreatin, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. In ihren äusseren Eigenschaften gleicht die Fleischmilchsäure vollkommen der gewöhnlichen Milchsäure als eine von deren stereoisomeren Componenten; wie diese liefert sie (bei 130°) Milchsäureanhydrid und Lactid (s. o.), zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Aldehyd und Ameisensäure und geht durch geeignete Gährung in Buttersäure über.

Zur Unterscheidung von der Gährungsmilchsäure benutzt man namentlich die Eigenschaften von Salzen, den Paralactaten. Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca$ krystallisirt mit $4H_2O$ und löst sich in Wasser schwerer als der gewöhnliche milchsaure Kalk. Zinkparalactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$, löst sich bei 15° schon in 17 Thln. Wasser.

3. Linksmilchsäure, $CH_3 \cdot {}^*CH(OH) \cdot CO_2H$ wurde in Form von Salzen in oben angegebener Weise als zweite Componente der Gährungsmilchsäure abgeschieden, ist aber als reines Säurehydrat ebenso wie die andere active Componente noch nicht isolirt worden. B. **25**, 794; **26**, R. 875.

4. Aethylenmilchsäure, **Hydracrylsäure**, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Künstlich darstellbar aus β-Jodpropionsäure, $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd, ferner aus Aethylenchlorhydrin, $CH_2Cl \cdot CH_2(OH)$ mit Cyankalium und Salzsäure etc. Nicht krystallisirbarer dicker Syrup, der sich von Aethylidenmilchsäure dadurch unterscheidet, dass bei der Oxydation keine Essigsäure, sondern Oxalsäure entsteht; beim Erhitzen für sich gibt die „Hydracrylsäure" keine Anhydride, sondern zerfällt in Acrylsäure und Wasser:

$$CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H = CH_2 : CH \cdot CO_2H + H_2O.$$

Das Zinksalz, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$, krystallisirt in grossen, glänzenden triclinen Prismen; in seinem Krystallwasser schmilzt es bei 60°, wasserfrei bei 160°; bei 15·5° löst sich das wasserhaltige Salz bereits in 1·2 Thln. Wasser; auch in Alkohol leicht zum Unterschied von den Isomeren.

Oxybuttersäuren, $C_3H_6(OH) \cdot CO_2H$. 5 theoretisch möglich, 4 bekannt.

1. α-Oxybuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Aus α-Brombuttersäure; aus Propylaldehyd und CNH. Zerfliesslich. Smp. 44°. Zinksalz $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$, schwerlöslich.

Die gewöhnliche inactive α-Oxybuttersäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; sie lässt sich demgemäss in eine rechts- und eine linksdrehende Säure zerlegen (indem bei fractionirter Krystallisation des Brucinsalzes das Salz der rechtsdrehenden Modification zuletzt auskrystallisirt). (B. **28**, R. 278).

2. β-Oxybuttersäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus Acetessigester vgl. S. 185; durch Oxydation von Alkohol; aus $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$ und CNK. Dicker Syrup. Gibt erwärmt Crotonsäure.

3. γ-Oxybuttersäure, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Beständig sind nur ihre Salze und ihr inneres Anhydrid, das Butyrolacton, $C_4H_6O_2$, eine zähflüssige, neutral reagirende Substanz; spec. Gew. bei 20° = 1·130. Sdp. 206°. Das Butyrolacton wurde 1873 von Saytzeff als erstes Beispiel dieser Körperclasse in der Fettreihe aufgefunden, jedoch für einen Bernsteinsäurealdehyd gehalten; dass in den Lactonen ein Fünferring $\overline{C \cdot C \cdot C \cdot CO \cdot O}$ enthalten ist, erkannte Erlenmeyer sen. 1880. Besonders wichtig wurden die „Lactone" neuerdings durch E. Fischer für die Synthese der Zuckerarten.

4. α-Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2 : C(OH) \cdot CO_2H$, aus Aceton, CNH und Salzsäure etc. Prismen. Smp. 79°. Destillirt unzersetzt bei 212°.

5. β-Oxyisobuttersäure, $(CH_2OH)(CH_3) : CH \cdot CO_2H$, wurde noch nicht dargestellt.

Oxyvaleriansäuren, $C_4H_8(OH) \cdot CO_2H$.

α-Oxyvaleriansäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, aus Butyraldehyd u. CNH. Smp. 31°. γ-Oxyvaleriansäure, geht sehr leicht in Valerolacton, $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$ über, das sich auch im rohen Holzessig findet; spec. Gew. bei 0° = 1·072; Sdp. 208°. α-Oxyisovaleriansäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, aus Isobutyraldehyd und CNH. Smp. 86°. ι-Oxyisovaleriansäure, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit MnO_4K Syrup. α-Methyl-α-Oxybuttersäure, $(CH_3)(C_2H_5)C(OH) \cdot CO_2H$, aus $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CO_2H$ mit MnO_4K. Smp. 68°. α-Methyl-β-Oxybuttersäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, aus Methylacetessigsäure. Flüssig.

Oxycapronsäuren, $C_5H_{10}(OH) \cdot CO_2H$.

α-Oxycapronsäure, Leucinsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Aus Leucin (α-Amidocapronsäure) und salpetriger Säure. Smp. 73°.

γ-Oxycapronsäure zerfällt sofort in H_2O und Caprolacton $C_6H_{10}O_2$. Sdp. 220°.

δ-Oxycapronsäure, bildet ein δ-Lacton vom Smp. 18°; Sdp. 230°.

Man kennt ferner Isocaprolacton, Smp. 7°; Sdp. 207°; α-Methylvalerolacton, Sdp. 206°; β-Methylvalerolacton, Sdp. 110° u. s. f.

Auch für die höheren Glieder der Fettsäuren hat man eine Anzahl hydroxylirter Derivate gewonnen. Von diesen seien genannt: α-Oxypalmitinsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, kleine glänzende schuppige Krystalle; Smp. 82—83°. — α-Oxystearinsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ undeutlich krystallinisches Pulver. Smp. 84—85°.

Eine Oxystearinsäure, die bei 81—81·5° schmilzt und im Vacuum nur theilweise ohne Wasserabspaltung flüchtig ist, entsteht aus Oelsäure mit conc. Schwefelsäure; zugleich erhält man ein Stearolacton, $C_{18}H_{34}O_2$, Nadeln vom Smp. 51·2°, nahezu unzersetzt flüchtig.

Ungesättigte Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

β-Oxyacrylsäure, $CH(OH) : CH \cdot CO_2H$, früher als Formylessigsäure, $CHO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aufgefasst, ist nur in Form ihres Esters bekannt, der sich durch Einwirkung von Natrium auf Mischung von Ameisenester mit Essigester und Zersetzen des Products durch verdünnte Schwefelsäure darstellen lässt. Constitutionsbestimmung s. B. **25**, 1040. Geht leicht in Trimesinsäureester über.

β-Oxyisocrotonsäure, $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2H$. Ihre Aether erhält man aus β-Chlorisocrotonsäure und Natriumalkoholaten, z. B. β-Aetoxyisocrotonsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Smp. 31°, Sdp. 199°; derselbe Ester entsteht auch durch Mischen von Acetessigester und Orthoameisensäureester mit Acetylchlorid (B. **26**, 2731.). Zu Derivaten derselben ungesättigten Oxysäure gelangt man auch vom Natracetessigester mit Acetylchlorid [$CH_3 \cdot C(OCOCH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, Sdp. 98° unter 12 *mm*], mit Chlorkohlensäureester und Benzoylchlorid, sodass sich der Natriumacetessigester hier anscheinend wie ein Körper $CH_3 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ verhält.

Ricinoleïnsäure, $C_{18}H_{34}O_3 = C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2H$. Findet sich als leicht verseifbares und in Wasser leicht lösliche Seifen gebendes Glycerid im Ricinusöl. Unterhalb 0° erstarrt die durch kurzes Kochen mit starker Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure zu einer Masse von grossblättrig krystallinischen, kugeligen Aggregaten, die durch successive verstärktes Auspressen eine harte, weisse Krystallmasse, Smp. 16—17°, bilden (B. **21**, 2731.). In festem Zustande erhält sich die Säure längere Zeit unverändert und ohne Sauerstoffabsorption. In Alkohol und Aether ist sie äusserst leicht löslich. — Zwei, möglicherweise stereoisomere Trioxystearinsäuren, Smp. 110—111° sowie 140—142° wurden durch Oxydation einer alkalischen rohen Ricinoleïnsäurelösung mit MnO_4K gewonnen.

Die Salze der einbasischen Ricinoleïnsäure sind, unterschiedlich von denen der höheren Fettsäuren, in warmem Weingeist meist sehr leicht löslich; das Baryumsalz, $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba$, und das Calciumsalz, $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$, scheiden sich beim Erkalten solcher Lösungen krystallinisch aus. Das Bleisalz, $(C_{18}H_{33}O_3)_2Pb$, wird von Aether sehr reichlich aufgenommen.

Bei der Reduction vermittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht die Ricinoleïnsäure in Stearinsäure (normale Heptadecylcarbonsäure $C_{18}H_{36}O_2$) über, die sich (als einzig nachweisbare höhere Fettsäure) auch neben ihr im Ricinusöl vorfindet. Durch eine Anzahl von Spaltungsproducten — worunter man als besonders leicht zugänglich das Oenanthol (Material für Heptylalkohol und Heptylsäure) und die Undecylensäure (Material für Gewinnung der Normalnonylsäure, der Undecylsäure etc.), sowie die Sebacinsäure und den Caprylalkohol nennen kann — erscheint die Ricinoleïnsäure als eines der brauchbarsten Aus-

gangsmaterialien in der Fettreihe. Trotz einer so grossen Mannigfaltigkeit der aus ihr darstellbaren Präparate lassen sich die wichtigsten Spaltungen der Ricinoleïnsäure aus einer Formel deuten:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H.$$

Sehr einfach erscheint hiernach die Spaltung eines Theils der Säure in Oenanthol (S. 124) und Undecylensäure (S. 158):

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH \cdot O \mid H \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H.$$

Die Zersetzung durch wasserhaltiges Kalihydrat in secundären Octylalkohol (S. 110) und Sebacinsäure (s. u.) vollzieht sich bei ca. 200° nach dem Schema:

$$\begin{array}{lll} CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH: & CH \cdot & (CH_2)_8 \cdot CO_2H \\ & H \cdot & O \cdot \quad H \\ & H \cdot & O \cdot \quad H \end{array}$$

Oxydation mit Salpetersäure liefert neben der zweibasischen Azelaïnsäure stets eine entsprechende Quantität Normalheptylsäure — gleichfalls in Uebereinstimmung mit der vorstehenden Formel.

Ricinelaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$. Entsteht durch eine eigenthümliche Isomerisirung mittelst salpetriger Säure aus der vorigen, mit der sie sich vollkommen gleich verhält. Aus Aether asbestartige Krystallmasse. Smp. 53°.

Ketonalkohole.

Diese Substanzen, deren gemischter Charakter sich schon aus ihrer Benennung ergibt, bezeichnet man zweckmässig abgekürzt als Ketole, und unterscheidet je nach der benachbarten oder getrennten Stellung der beiden Gruppen 1.2-Ketole, 1.3-Ketole u. s. f. (B. **22**, 2114); man kann dieselben aber auch von (primären, secundären oder tertiären) Alkoholen durch Einführung eines Säureradicals für Wasserstoff ableiten.

Methylketol, Acetylcarbinol (oder Acetol), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. Durch Einwirkung von Kalihydrat auf geschmolzenen Trauben- oder Rohrzucker; aus Monobromaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$ mit Silberoxyd oder CO_3K_2. Aus Propargylalkohol $CH \vdots C \cdot CH_2(OH)$ durch Wasseraufnahme mit Hilfe von $HgBr_2$. Durch Verseifung des Acetylesters mit Baryumcarbonat und Wasser lässt sich das Carbinol rein gewinnen. Es ist ein farbloses Liquidum, in der Kälte erstarrend, im luftverd. Raume destillirbar und unter gewöhnl. Druck nicht ganz unzersetzt bei 147° siedend. Die wässrige Lösung reducirt alkalische Kupferlösung bereits in der Kälte. Der Acetmethyl-äthyläther. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, durch Hydratation aus dem Propargyläthyläther, siedet bei 128°. Der Acetylester des Methylketols, $C_3H_5O \cdot O \cdot C_2H_3O$, aus Monochloraceton und Kaliumacetat, siedet bei 172°. — Aethylketol, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$, Sdp. 156° (B. **26**, 2220.)

Dimethylketol, Acetylmethylcarbinol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, aus Diacetyl mit Zink und Schwefelsäure. Sdp. 142°. Mit Wasser mischbar und alkalische Kupferlösung reducirend.

Hydracetylaceton, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch Verbindung von Aceton und Acetaldehyd in Gegenwart alkalischer Agentien; mit Wasser mischbares Oel. Sdp. 177°. — Chloralaceton, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Smp. 76°.

Acetopropylalkohol. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Flüssig. Sdp. 208°. Bildet bei der Oxydation Lävulinsäure. Sein Anhydrid siedet bei 75°.

Acetobutylalkohol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Dickes Liquidum, siedet bei 227°, dabei langsam in ein Anhydrid $C_6H_{10}O$, Sdp. 109°, übergehend. Bei der Reduction gibt er δ-Hexylenglycol.

Ungesättigte Ketonalkohole.

Oxymethylenketone von der allgemeinen Formel $R \cdot CO \cdot CH : CH(OH)$ können durch Condensation von Methylketonen mit Ameisenäther und Natriumäthylat erhalten werden (Claisen, B. **20**, 2191; **21**, 1135, 1144; **22**, 533, 3273; **25**, 1781).

$$R \cdot CO \cdot CH_3 + COH \cdot OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = R \cdot CO \cdot CH : CH \cdot ONa + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

Diese Natriumverbindungen der Oxyketone sind ziemlich beständig und als Ausgangsmaterial für Synthesen benutzbar; auf Säurezusatz geben sie die freien Oxyketone.

Oxymethylenketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH(OH)$ farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, oberhalb 100° siedend, aber in freiem Zustand, rasch unter Condensation von drei Molecülen in symmetrisches Triacetylbenzol $C_6H_3(CO \cdot CH_3)_3$, Smp. 163°, übergehend: $3CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot OH = C_6H_3(CO \cdot CH_3)_3 + 3H_2O$.

Oxymethylendiäthylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH(OH)$ bei 40° schmelzende Krystalle, unter 50 *mm* gegen 85° siedend, unter gew. Druck bei 166° siedend, kann sich in Folge seiner Constitution nicht mehr unter Wasseraustritt condensiren.

Ueber Einführung der Gruppe $RO \cdot CH :$ in β-Diketone s. B. **26**, 2729.

Ketoaldehyde.

Brenztraubensäurealdehyd, Methylglyoxal, $CH_3 \cdot CO \cdot COH$, entsteht beim Kochen von Nitrosoaceton $CH_3 \cdot CO \cdot C(NOH)H$ mit verdünnter Schwefelsäure, unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Hydroxylamin. Methylglyoxal bildet ein gelbes, flüchtiges, in Wasser lösliches Oel, reducirt ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Phenylhydrazin ein „Osazon" $CH_3 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5)H$, Smp. 145°.

Einbasische Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Die Ketonsäuren enthalten ausser der salz- und esterbildenden Carboxylgruppe CO_2H noch die an zwei Kohlenstoffatome gebundene Carbonylgruppe CO. Man betrachtet solche Substanzen am einfachsten als „Ketosubstitutionsproducte" der Fettsäuren, aus diesen entstanden durch den Ersatz von zwei H-atomen durch ein Sauerstoffatom: den Ort des letzteren bezeichnet man, wie auch für andere Säurederivate, durch die Buchstaben, α-, β-, γ-, δ- u. s. f., und spricht demgemäss von α-, β- oder γ-Ketonsäuren. Man kann die Benennung der Ketonsäuren aber auch bilden, indem man dieselben als Fettsäuren auffasst, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Säureradical ersetzt ist. Als Beispiele für diese beiden rationellen Bezeichnungsweisen mögen drei besonders wichtige Repräsentanten der Körperclasse dienen:

$R \cdot CO \cdot CO_2H$	$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
α-Ketonsäuren.	β-Ketonsäuren.	γ-Ketonsäuren.
$CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
„Brenztraubensäure"	„Acetessigsäure"	„Lävulinsäure"
od. α-Ketopropionsäure	od. β-Ketobuttersäure	od. γ-Ketovaleriansäure
od. Acetylameisensäure	od. Acetylessigsäure	od. β-Acetylpropionsäure

Die Constitution der Ketonsäuren ergibt sich entweder schon aus ihren Bildungsweisen (s. u.) oder aus ihrer Reducirbarkeit zu bekannten Oxyfettsäuren und Aehnlichem. Sie besitzen ferner einerseits die Eigenschaften einbasischer Carbonsäuren, andererseits diejenigen von Ketonen, indem sie mit Alkalibisulfiten, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und ähn-

lichen Reagentien ganz entsprechende Verbindungen liefern, wie die Ketone. Von hervorragendem Interesse sind sowohl die Condensationsproducte, die man mit den Ketonsäuren oder ihren Derivaten unter Ringschliessung erhält (z. B. aus β-Ketonsäuren mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate, mit Anilin Abkömmlinge des Chinolins), als auch die Spaltungen, welche dieselben (namentlich der Acetessigester s. u.) unter dem Einfluss der verschiedensten Agentien erleiden und mit Hilfe deren man zahlreiche Synthesen auszuführen vermag.

α-Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CO_2H$.

Der Auffassung dieser Körper als Ameisensäurederivate, aus $H \cdot CO_2H$ durch Vertretung des an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch Säureradicale gebildet, entspricht auch ihre allgemeine Bildungsweise, Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf die Cyanide der Säureradicale:

$$\underset{\text{Acetylcyanid}}{CH_3 \cdot CO \cdot CN} + 2H_2O + HCl = \underset{\text{Acetylameisensäure.}}{CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H} + NH_4Cl.$$

1. Brenztraubensäure (α-Ketopropionsäure, Acetylameisensäure), $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$. (Berzelius 1834). Zur Darstellung erhitzt man Weinsäure mit Kaliumbisulfat in einer geräumigen Retorte im Oelbad zuletzt auf ca. 220°. Das wässrige Destillat wird zur Isolirung der Brenztraubensäure unter einem Druck, der 100 *mm* nicht übersteigt, fractionirt.

Um die Entstehung der Brenztraubensäure aus Weinsäure (= Dioxybernsteinsäure) zu erklären, kann man annehmen, es bilde sich zunächst eine unbeständige „α-Oxyacrylsäure", die durch Umlagerung ihrer Atome in die α-Ketopropionsäure übergeht: $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (Weinsäure) $= CO_2H \cdot C(OH) : CH_2 + HOH + CO_2$; aus $CO_2H \cdot C(OH) : CH_2$ wird $CO_2H \cdot CO \cdot CH_3$. — Ganz ebenso erklärt sich auch die Bildung der Brenztraubensäure bei der Destillation von Glycerinsäure $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ durch Austritt des α-Wasserstoffatoms und der β-Hydroxylgruppe etc. Die Brenztraubensäure entsteht auch durch Spaltung von Oxalessigester (s. d.), durch Erhitzen von α-Dichlorpropionsäure mit Wasser etc.

Brenztraubensäure bildet eine farblose, schwach nach Essigsäure riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit; bei gewöhnlichem Druck destillirt sie unter geringer Zersetzung ($2C_3H_4O_3 = CO_2 + C_5H_8O_4$, Brenzweinsäurebildung), unter 15 *mm* siedet sie unzersetzt bei 65°; Smp. + 3°. Die Salze der Brenztraubensäure sind in der Kälte dargestellt krystallinisch, werden aber beim Kochen der Lösungen amorph. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Säure in Aldehyd und Kohlendioxyd ($CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H = CH_3 \cdot COH + CO_2$), Oxydationsmittel wirken gleichfalls spaltend: Natriumamalgam reducirt zu Aethylidenmilchsäure, Jodwasserstoff zu Propionsäure; PCl_5 gibt α-Dichlorpropionsäurechlorid $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot COCl$, während sich umgekehrt Brenztraubensäure aus α-Dichlorpropionsäure durch Kochen mit Silberoxyd synthetisch darstellen lässt.

Mit Alkalibisulfiten gibt die Brenztraubensäure gut krystallisirende Producte; mit Hydroxylamin erhält man α-Isonitrosopropionsäure $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CO_2H$; Phenylhydrazin liefert auch in sehr verdünnten wässrigen sauren Lösungen Phenylhydrazonbrenztraubensäure $CH_3 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Smp. 192° (Reaction auf Brenztraubensäure). Von Interesse sind die Condensationen, welche die Brenz-

traubensäure unter Ringschliessung zu Benzolderivaten (ähnlich den Ketonen) erleidet; durch Kochen mit Barytwasser geht sie in Uvitinsäure, 1, 3, 5-$C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ über, die man auch durch Oxydation von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure erhält; mit alkoholischem Ammoniak entsteht die Imidobrenztraubensäure $CH_3 \cdot C(NH) \cdot CO_2H$ und durch deren Condensation eine 1, 3, 5-Methylpyridindicarbonsäure, die Uvitoninsäure $C_5H_2(CH_3)N(CO_2H)_2$, Smp. 244°; hierher gehört auch die sublimirbare Uvinsäure oder Pyrotritarsäure, Smp. 135°, ein Derivat des Furfurans C_4H_4O, nämlich αα-Dimethyl furfuran-β-carbonsäure $C_4H(CH_3)_2(CO_2H)O$. —

Die Homologen der Brenztraubensäure, Propionylameisensäure, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$, und Butyrylameisensäure, $C_3H_7 \cdot CO \cdot CO_2H$, sind gleichfalls nur im luftverdünnten Raume destillirbar. Eine Trimethylbrenztraubensäure, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO \cdot CO_2H$, aus Pinacolin durch Oxydation, schmilzt bei 90° und siedet fast unzersetzt bei 185·5°.

β-Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Sowohl die freien β-Ketonsäuren, wie auch ihre Salze sind nur wenig beständig und zerfallen beim Erwärmen sofort in Ketone und Kohlendioxyd ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2$) oder unter Aufnahme von H_2O (respective KOH) in zwei Säuremolecüle ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O = 2CH_3 \cdot CO_2H$). Andererseits lassen sich ihre Ester mit Leichtigkeit darstellen und durch Destillation reinigen: indem dieselben dann unter geeigneten Umständen verseift werden und im Sinne vorstehender Gleichungen die sogenannte Keton- oder die Säurespaltung erleiden können, dienen sie zu zahlreichen Synthesen. Wie schon bemerkt, lassen sich mit ihrer Hilfe auch wichtige Condensationen ausführen.

Acetylessigsäure (β-Ketobuttersäure), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. (Geuther 1863). Die freie Acetylessigsäure erhält man durch eintägiges Stehenlassen ihres Aethylesters (4·5 Thle.) mit verdünnter Kalilauge, (2·1 KOH und 80 Wasser), Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether als dicke, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die sich schon unterhalb 100° stürmisch in Aceton und Kohlendioxyd zersetzt. Der beständige Aethylester dieser Säure, oder richtiger dessen Natriumverbindung, entsteht bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigsäureäthylester. Man hat die Condensation:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 \text{ (Essigester)} + CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5 \text{ (Acetessigester)} + HOC_2H_5.$$

Dieselbe verläuft mit den vorgenannten Substanzen nach der Gleichung:

$$2CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + 2Na = CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot OC_2H_5 \text{ (Natriumacetessigester)} + C_2H_5 \cdot ONa + H_2.$$

Nachdem man 3 Thle. Natrium in 100 Thln. Essigester gelöst hat, destillirt man den Ueberschuss des letzteren ab und versetzt den Rückstand, noch bevor er beim Erkalten erstarrt ist, mit 50-procentiger Essigsäure bis zur stark sauren Reaction; der Acetessigester scheidet sich ölförmig ab, wird abgehoben, durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Zur Erklärung des noch nicht ganz festgestellten Verlaufs der Reaction kann man annehmen, es lagere sich das zunächst durch Nebenreactionen in geringer Menge

gebildete Natriumäthylat an den Essigester an, und es condensire sich hierauf das so gebildete Derivat der Orthoessigsäure mit einem zweiten Molecül Essigester:

$$CH_3 \cdot C \cdot OC_2H_5 \cdot OC_2H_5 \cdot ONa + CH_3 \cdot COOC_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5 + 2HO \cdot C_2H_5.$$

Das Natriumsalz des Acetessigesters, welches farblose verfilzte Krystalle bildet, wird demgemäss auch durch Erhitzen von 2 Mol. Essigester mit 1 Mol. Natriumäthylat erhalten. Auf Zusatz einer Säure tritt an Stelle des Natriumatoms ein Wasserstoffatom.

Der **Acetessigester**, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$, ist eine farblose, obstartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 181°. In Wasser löst er sich nur wenig, in Alkohol und Aether dagegen leicht auf; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Mit Natriumbisulfit bildet er eine krystallinische Verbindung, die sich mit Aether auswaschen und zur völligen Reindarstellung des Esters benutzen lässt. Als ketonartige Substanz verbindet er sich auch mit CNH zu einem Oxycyanid: Natriumamalgam führt ihn in β-Oxybuttersäureester über. Mit Hydroxylamin und salpetriger Säure reagirt er gleichfalls leicht. Mit Phenylhydrazin condensirt er sich zu einem substituirten Pyrazolon (s. d.)

Durch Kochen mit Alkalien wird der Acetessigester vollständig gespalten, aber je nach den Bedingungen in zwei ganz verschiedenen Richtungen, die indessen meist gleichzeitig auftreten. Die Ketonspaltung erfolgt vorzugsweise unter dem Einfluss von verdünnten wässrigen Alkalien, von Barytwasser oder von verdünnter Schwefelsäure; man bekommt dabei Aceton, Kohlendioxyd und Alkohol:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + HO \cdot C_2H_5.$$

Verwendet man dagegen concentrirte alkoholische Kalilauge, so erhält man die Säurespaltung des Acetessigesters, indem fast ausschliesslich 2 Essigsäuremolecüle entstehen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + 2H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot OH + CH_3 \cdot CO \cdot OH + HOC_2H_5.$$

Durch Wasserstoffanlagerung kommt man vom Acetessigester und seinen Homologen zu Oxysäuren (S. 173); Phosphorpentachlorid gibt z. B. Chlorcrotonsäuren (S. 156); Ammoniak, Aldehydammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin, Anilin und Phenylhydrazin geben weiterhin zu besprechende Condensationsproducte, desgleichen die salpetrige Säure.

Alkylirte Acetessigester. Das Natriumatom des Natriumacetessigesters lässt sich mit Hilfe von Jodmethyl, Jodäthyl etc. leicht durch CH_3, C_2H_5 etc. ersetzen. Am besten geht man hierzu vom reinen Acetessigester aus, gibt zu diesem die genau berechnete und vorher im zehn- bis zwölffachen Gewichte absoluten Alkohols gelöste Natriummenge und fügt schliesslich ein äquivalentes Gewicht des Halogenalkyls zu. Hierdurch erhält man die höheren Homologen des Acetessigesters, z. B. den Methylacetessigester:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot OC_2H_5 + CH_3J = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5 + JNa.$$

Derselbe bildet eine bei 187° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1·009 bei 6°. Die durch Verseifung in der Kälte erhaltene freie

Methylacetessigsäure hat ganz die Eigenschaften der Acetessigsäure. Aethylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, entsprechend dargestellt. Sdp. 198°. In diesen alkylirten Acetessigestern lässt sich nun das eine H-atom der $\cdot CH(CH_3)$-gruppe wiederum durch Natrium ersetzen (am besten vermittelst Natriumalkoholat), und an Stelle des Natriumatoms mit Alkyljodiden (oder Bromiden) eine zweite Alkylgruppe bringen, die mit der ersten identisch, aber auch ebenso gut verschieden von derselben sein kann. Man bekommt so beispielsweise den Dimethylacetessigester aus Natriummethylacetessigester und Jodmethyl:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CNa(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5 + CH_3J = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + JNa.$$

Dieser Ester ist eine in Wasser fast unlösliche bei 184° siedende Flüssigkeit, spec. Gewicht 0·991 bei 16°. Diäthylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COOC_2H_5$, ebenso gewonnen, Sdp. 218°. Methyläthylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$, Sdp. 198°.

Wie der Acetessigester, erleiden auch diese alkylirten Derivate unter dem Einflusse verdünnter oder concentrirter Alkalien die „Ketonspaltung" oder die „Säurespaltung": im ersteren Falle resultiren alkylirte Acetone — als Homologe des Acetons; im zweiten Falle dagegen alkylirte Essigsäuren — also höhere Glieder der Fettsäurereihe. Derart bieten die Acetessigesterspaltungen einen sicheren Weg für die **Darstellung von einfach oder zweifach alkylirten Ketonen oder Säuren.** Man erhält z. B. aus dem Methyläthylacetessigester beim Kochen mit 10procentiger wässriger Kalilauge Methyläthylaceton vom Sdp. 118°.

$$1.\ CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5)H + CO_2 + HOC_2H_5.$$

Die Säurespaltung (Destilliren mit trockenem Natriumäthylat) liefert Essigsäure (ev. Dehydracetsäure) und Methyläthylessigsäure (ev. Ester):

$$2.\ CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5 + 2H_2O = CH_3 \cdot COOH + HC(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H + C_2H_5OH.$$

In ganz entsprechender Weise hat man durch Einführung höherer Alkyle in den Acetessigester und Spaltung der Producte, höhere Acetone und Säuren darstellen können. — Aber nicht nur durch Alkyle, sondern vermittelst der Säurechloride auch durch Säureradicale kann das Natrium des Natriumacetessigesters und seiner Homologen ersetzt werden.

Diacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3 \cdot CO) \cdot CO \cdot OC_2H_5 = (CH_3 \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Siedepunkt 103° unter 16 *mm*. — Ein Isomeres, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, aus Natriumacetylaceton und Chlorkohlensäureester, hat den Sdp. 124° unter 18 *mm*, und wird durch Alkalilaugen sofort verseift (A. **277**, 176).

Bringt man die Natriumverbindungen mit halogensubstituirten Fettsäureestern zusammen, dann resultiren Ester von Ketondicarbonsäuren (s. u.), mit Chlorameisensäureäthylester $Cl \cdot CO \cdot OC_2H_5$ entsteht so Acetylmalonsäureester $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot OC_2H_5)_2$; mit Chloressigsäureester $CH_2Cl \cdot CO \cdot OC_2H_5$ erhält man den Acetylbernsteinsäureester $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Chlor und Brom wirken substituirend namentlich auf die CH_2-gruppe des Acetessigesters ein, indem Substanzen entstehen wie α-Chloracetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5$, Sdp. 193°; α-Dichloracetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot COOC_2H_5$, Sdp. 205°; α-Bromacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, Sdp. ca. 215°.

Auf Propionsäureäthylester wirkt Natrium in ähnlicher Weise wie auf den Essigester ein; man erhält dergestalt den flüssigen α-Propionylpropionsäureester, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Sdp. 199°, der sich indessen zu Synthesen kaum mehr eignet. — Mit noch höheren Fettsäureestern reagirt Natrium dagegen in anderer Richtung. — Höhere Ketonsäurechloride lassen sich allgemein auch durch Condensation von Säurechloriden unter dem Einfluss von $FeCl_3$ gewinnen; aus 2 $C_2H_5 \cdot COCl$ entsteht z. B. $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$.

Pseudomerie (Tautomerie).

Man kennt eine Anzahl von Substanzen, unter denen sich auch der Acetessigester befindet, welche je nach den einwirkenden Agentien zwei isomere Reihen von Derivaten liefern, für sich selbst jedoch bisher nur in einer einzigen wohl definirten Form erhalten werden konnten. Es kann dann zweifelhaft sein, ob der Muttersubstanz eine der einen, oder der anderen Kategorie von Abkömmlingen entsprechende Constitution zukommt.

Beispielsweise gehören hierher die Blausäure CN·H, aus der man zu zwei Aetherarten N⋮C·R und C⋮N·R gelangt; ebenso kennt man bis jetzt nur eine Cyansäure CNOH, aber zwei Reihen von verschieden constituirten Estern, N⋮C·OR und CO:NR, u. s. f. Aehnliche Beobachtungen hat man auch gemacht bei Amiden einbasischer Säuren, Phloroglucin, Carbostyril, Pyridon etc.

Einzelne Theoretiker neigten der Ansicht zu, dass in solchen Substanzen labile Wasserstoffatome nicht nur um eine bestimmte Gleichgewichtslage oscilliren, sondern alternirend um zwei derselben; wonach also ein und derselben Verbindung zwei verschiedene Structurformeln zukommen würden, sodass sie bald im Sinne der einen, bald im Sinne der andern reagiren könne. Laar, der diese Anschauungsweise besonders vertrat (B. 18, 648), schlug vor, diese Erscheinung als „Tautomerie" zu bezeichnen; er berief sich namentlich darauf, dass auch Kekulé, um seine Benzolformel trotz der Nichtexistenz zweier Orthoderivate in vollem Umfang aufrechtzuerhalten, bereits 1872 zu einer genau genommen identischen Hülfshypothese gegriffen habe.

A. v. Baeyer wies dagegen gelegentlich seiner Untersuchungen in der Indigogruppe (B. 16, 2188) darauf hin, dass Isatin und Indoxyl „sich erst in isomere Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Die Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft. Folgende Tabelle, in welcher die labilen Verbindungen durch das Wort „Pseudo" bezeichnet sind, wird diese Verhältnisse klar machen.

Stabile Form	Labile Form	Existenzfähiges Substitutionsproduct der labilen Form:
C_6H_4—CO | | N=COH Isatin u. s. f.	C_6H_4—CO | | HN —CO Pseudoisatin u. s. f.	C_6H_4—CO | | C_2H_5—N —CO Aethylpseudoisatin u. s. f."

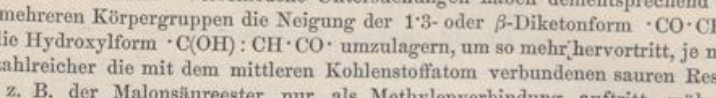
Eine experimentelle Klärung im Sinne der v. Baeyer'schen Auffassung hat diese Frage neuerdings durch das eingehende Studium des Acetessigesters und ähnlicher Diketone, namentlich durch die Untersuchungen von Claisen, gefunden.

Der Entdecker des Acetessigesters, Geuther, gab dieser Substanz die Formel eines Oxycrotonsäureesters: $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2C_2H_5$. Jedoch erhielt in der Folge die isomer

Ketonformel $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ den Vorzug, denn nur diese entsprach vollkommen den Resultaten der physikalischen Forschung (B. **25**, 1778), insbesondere der Molecularrefraction und Molecularrotation der Substanz; vor allem aber erklärte nur die Ketonformel in üblicher Weise das Gesammtverhalten derjenigen, für die Synthese sehr wichtigen Derivate des Acetessigesters, welche durch Eintritt positiver Alkyle an die Stelle von H in der CH_2-gruppe entstehen (Methylacetessigester u. s. f.).

Wie sich jedoch neuerdings gezeigt hat, wird der Acetessigester bei Einführung von negativen Radicalen „enolisirt", d. h. man kommt dann zu Derivaten des Oxycrotonesters (B. **25**, 1761; **26**, 2731.). Der freie Oxycrotonester wurde zwar für sich noch nicht isolirt, ist aber vielleicht unter gewissen Bedingungen dem Acetessigester, aus dem er leicht entstehen und in den er sich wieder zurückverwandeln dürfte, beigemengt (B. **29**, 1715). Ob die metallsubstituirten Derivate des Esters, z. B. der Natracetessigester der Ketoform, oder wie man anzunehmen geneigt ist, der Enolform angehören, hat sich noch nicht entscheiden lassen. Verschiedene Untersuchungen haben dementsprechend ergeben, dass in mehreren Körpergruppen die Neigung der 1·3- oder β-Diketonform $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$, sich in die Hydroxylform $\cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot$ umzulagern, um so mehr hervortritt, je negativer oder je zahlreicher die mit dem mittleren Kohlenstoffatom verbundenen sauren Reste sind: so dass z. B. der Malonsäureester nur als Methylenverbindung auftritt, während der

$$CH_2\begin{cases}CO \cdot OC_2H_5\\CO \cdot OC_2H_5\end{cases} \quad CH_2\begin{cases}CO \cdot CH_3\\CO \cdot OC_2H_5\end{cases} \quad CH_2\begin{cases}CO \cdot CH_3\\CO \cdot CH_3\end{cases} \quad CH_2\begin{cases}CHO\\CO \cdot CH_3\end{cases}$$



Malonsäureester Acetessigester Acetylaceton Formylaceton

längere Zeit als Formylaceton betrachtete Körper dagegen nur in der umgelagerten Form, als Oxymethylenketon, $CH(OH) = CH \cdot CO \cdot CH_3$ bekannt ist. 1·2- oder α-, sowie 1·4- oder γ-Diketonverbindungen zeigen dagegen keine Neigung zu Umlagerungen.

Von besonderem Interesse sind natürlich diejenigen Fälle, in denen bereits die wechselseitige Umwandlung der beiden Formen in einander nachgewiesen wurde und beide als Individuen characterisirt werden konnten. So wurde von Claisen gezeigt, dass das Acetyldibenzoylmethan in einer α-Form $C\begin{cases}C(OH) \cdot CH_3\\[CO \cdot C_6H_5]_2\end{cases}$, Smp. 101—102°, existirt, die sich als starke, in Alkalicarbonaten lösliche Säure erweist; dieselbe geht schon bei längerem Aufbewahren, rasch durch Umkrystallisiren aus heissem wässrigem Alkohol oder Erwärmen auf 80—90° in ein neutrales Isomeres, die β-Form $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$, Smp. 107—110°, über; letzteres seinerseits wird durch wässrige Alkalien nur äusserst langsam, sofort durch Natriumalkoholat wieder in den isomeren α-Körper übergeführt. In demselben Verhältniss stehen zu einander auch das neutrale Tribenzoylmethan $CH(CO \cdot C_6H_5)_3$, Smp. 231°, und dessen sauer reagirende α-Form $C\begin{cases}C(OH) \cdot C_6H_5\\(CO \cdot C_6H_5)_2\end{cases}$ (Ann. **291**, 25.). Ebenso existiren nach neueren Untersuchungen phenylirte Formylessigester höchst wahrscheinlich in 2 structurisomeren, leicht in einander überführbaren Formen: hier besitzt der α-Ester die Enolform, $CH(OH) : C(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und gibt mit Eisenchlorid eine schön tiefviolette Färbung; der zweite Ester, der β- oder Aldoester, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und gibt mit Eisenchlorid keine Spur von Färbung. Beim Erwärmen verwandelt sich der feste in den flüssigen Ester, beim Abkühlen wird der flüssige dagegen fest. (Ann. **291**, 147.).

Für die flüssigen oder verflüssigten 1·3-Diketone haben die Arbeiten von Brühl und Perkin es sehr wahrscheinlich gemacht, dass sie innerhalb gewisser Temperaturgrenzen Gemische von 2 Isomeren sind. —

Die Frage nach dem Mechanismus solcher Erscheinungen, wie der sog. intramolecularen Umlagerungen überhaupt, dürfte nicht immer in der gleichen Weise zu beantworten sein. Gewöhnlich herrscht dabei die Tendenz zur Bildung des stabilsten Systems vor, und eine solche wird auch häufig bei Abwesenheit aller Reagentien durch

directe Atomverschiebung erfolgen. In manchen Fällen hat die Umsetzung gleichartiger Molecüle grosse Wahrscheinlichkeit; am häufigsten dagegen erfolgt der Vorgang, indem Wasser, Alkohol und dgl. sich an das veränderte Molecül zu Zwischenproducten angelagert haben, die in anderem Sinne zerfallen, als sie entstehen.

γ-Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Das niedrigste Glied dieser Ketonsäurereihe ist die Lävulinsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Im Gegensatz zu den β-Ketonsäuren sind die γ-Ketofettsäuren oder γ-Ketonsäuren im freien Zustande gegen Wärme und andere Agentien recht beständig. Die aus ihnen bei der Reduction entstehenden γ-Oxyfettsäuren gehen sofort in ihre Lactone über, die Lävulinsäure z. B. in γ-Valerolacton; ausserdem aber liefern die γ-Ketonsäuren bei der Destillation unter Wasserabspaltung die Lactone ungesättigter Säuren, die Lävulinsäure gibt beispielsweise bei andauerndem Sieden Angelicalactone, $\beta\text{-}CH_3 \cdot \overline{C} : CH \cdot CH_2 \cdot \overline{CO \cdot O}$ (Smp. 18·5°; Sdp. 168°) und $\alpha\text{-}CH_2 : \overline{C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$ (Sdp. 209°).

Lävulinsäure (γ-Ketovaleriansäure, β-Acetylpropionsäure), $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Säure bildet sich neben Ameisensäure beim Kochen von Glucose, Fructose oder Galactose mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure; sie entsteht daher ebenso aus allen höheren Kohlenhydraten, die unter den angegebenen Bedingungen durch Invertirung zunächst in eines der vorgenannten übergehen:

$$C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + HCO_2H + H_2O.$$

Zur Darstellung kocht man Rohrzucker oder Stärke anhaltend mit verdünnter Salzsäure, filtrirt von den ausgeschiedenen Huminsubstanzen ab, schüttelt das zuvor eingedampfte Filtrat mit Aether aus und rectificirt die Lävulinsäure im stark luftverdünnten Raume. — Synthetisch bekommt man sie (neben wenig Bernsteinsäure) aus Acetylbernsteinsäureester beim Kochen mit verdünnter Salzsäure.

Die Lävulinsäure bildet eine blättrige Krystallmasse. Smp. 33·5°. Sdp. 239° (unter geringer Zersetzung s. o.), unter 15 *mm* Sdp. 147°. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin condensirt sie sich ganz wie ein Keton. Jodwasserstoff und Phosphor reduciren bei 200° zu Normalvaleriansäure; Salpetersäure oxydirt theils zu Bernsteinsäure und CO_2, theils zu Essigsäure und Malonsäure.

Als einbasische Säure bildet die Lävulinsäure ein in Wasser schwer lösliches zum Nachweis geeignetes Silbersalz $C_5H_7O_3Ag$. Die Alkalisalze sind zerfliesslich, die Erdalkalisalze bilden beständige Krystalle mit je 2 H_2O, z. B. $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$. Methylester, $C_5H_7O_3(CH_3)$, Sdp. 192°; Aethylester, $C_5H_7O_3(C_2H_5)$, Sdp. 205°.

β-Bromlävulinsäure, $CH_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht aus dem β-Angelicalacton-dibromid (Dibromvalerolacton) $CH_3 \cdot \overline{CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$ (Smp. 81°) und H_2O, unter HBr-austritt. Bildet büschelförmige Nadeln. Smp. 59°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in CS_2. Das Natronsalz, $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$, liefert beim mehrtägigem Stehen oder Aufkochen (durch wiederholten Zusatz von Soda ist die Lösung schwach alkalisch zu halten) eine ungesättigte Ketonsäure, die β-Acetylacrylsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, Smp. 125°, glänzende Blättchen, die auch aus Chloralaceton mit Sodalösung erhalten werden können. (B. **20**, 426; **26**, 555.) Diese Säure gibt mit HBr α-Bromlävulinsäure vom Smp. 80°.

Die höheren γ-Ketonsäuren sind als alkylirte Derivate der Lävulinsäure anzusehen und entstehen wie jene durch Acetessigestersynthesen.

α-Methyllävulinsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, flüssig. Sdp. 248°. — β-Methyllävulinsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, flüssig. Sdp. 242°. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geben beide Säuren Brenzweinsäure und CO_2.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$, der allgemeinen Formel nach homolog mit der Acetylacrylsäure (s. o.) wurden aus bromirten Alkylacetessigestern und Kalihydrat erhalten: Tetrinsäure, $C_5H_6O_3$. Trikline Prismen. Smp. 189°; siedet nicht unzersetzt bei 270—280°. — Pentinsäure, $C_6H_8O_3$. Feine Nadeln. Smp. 128°. — Hexinsäure, $C_7H_{10}O_3$. Tafeln. Smp. 126°. Nach den neuesten Untersuchungen erscheinen diese in sehr verschiedener Weise aufgefassten Substanzen als Ketolactone $R \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO}$. oder $R \cdot \overline{C : C(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO}$ (B. **28.** R. 765).

δ-Ketonsäuren u. s. w.

Acetobuttersäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus Natracetessigester und β-Jodpropionsäureester erhält man α-Acetylglutarsäureester, Sdp. 272°, deren freie Säure beim Erhitzen CO_2 verliert und Acetobuttersäure, Smp. 13°, Sdp. 275°, gibt.

Hochmoleculare Ketonsäuren sind Undecanonsäure, $C_{11}H_{20}O_3$, Smp. 49°; Ketostearinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, Smp. 76°, Ketobehensäure, $C_{22}H_{42}O_3$, Smp. 84°, die aus den betreffenden leicht zugänglichen Gliedern der Propiolsäurereihe durch Wasseranlagerung erhalten werden.

Ungesättigte Ketoncarbonsäuren.

Der Ester einer β-Ketoncarbonsäure, Aethylidenacetessigester, $CH_3 \cdot CH : C(CO \cdot CH_2)(CO_2C_2H_5)$, entsteht durch eintägiges Stehenlassen einer unter Abkühlung mit ClH gesättigten Mischung von Aldehyd und Acetessigester; Sdp. 212°; wird benutzt für Synthesen (B. **24**, 1666; **27**, 2344; R. 639.).

Eine γ-Ketoncarbonsäure ist die β-Acetylacrylsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, aus β-Bromlävulinsäure und aus Chloralaceton mit Sodalösung; Smp. 125°. vgl. oben.

Ueber gechlorte δ-Ketoncarbonsäuren s. B. **26**, 317, 504, 1666.

Zweiwerthige Aldehyde oder Dialdehyde.

Wie der Acetaldehyd das Zwischenglied zwischen dem einwerthigen Aethylalkohol und der einbasischen Essigsäure bildet, steht das Glyoxal (Debus, 1856) in der Mitte zwischen dem zweiwerthigen Acetylenglycol und der zweibasischen Oxalsäure:

$CH_2 \cdot OH$	COH	$CO \cdot OH$
$CH_2 \cdot OH$	COH	$CO \cdot OH$
Aethylenglycol	Glyoxal	Oxalsäure.

Glyoxal, $COH \cdot COH$, entsteht aus Aethylalkohol, Aethylenglycol oder Aethylaldehyd bei vorsichtiger Oxydation mit starker Salpetersäure.

Gewöhnlich schichtet man wässrigen Aldehyd mit rauchender Salpetersäure, dampft nach mehrtägigem Stehenlassen ein und reinigt das Glyoxal mit Hilfe der Natriumbisulfitverbindung. Das Glyoxal bildet eine weisse, zerfliessliche Masse, löst sich auch in Alkohol und Aether leicht auf. In seinen chemischen Eigenschaften gleicht es vollkommen den Aldehyden der Fettsäuren, reducirt ammoniakalische Silberlösung und wird durch überschüssige Salpetersäure in Oxalsäure, durch Alkalien schon in der Kälte in Glycolsäure ($COH \cdot COH + KOH = CH_2(OH) \cdot CO_2K$) übergeführt. Es vereinigt sich

mit zwei Molecülen $SO_3(NH_4)H$ oder SO_3NaH zu krystallinischen Verbindungen. Mit Hydroxylamin erhält man Glyoxim, $CH(NOH) \cdot CH(NOH)$, Smp. 178°; mit Phenylhydrazin entsteht Glyoxalphenylosazon, $C_6H_5 \cdot N_2H : CH \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$, fast unlöslicher, gelber Niederschlag vom Smp. 170°. Wie die Diketone (s. u.) vermag auch das Glyoxal „Chinoxaline" zu bilden. Von Interesse ist die Bildung stickstoffhaltiger Basen, des Glycosins, $C_6H_6N_4$ und namentlich des Glyoxalins, $C_3H_4N_2$ (s. d.) bei der Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Glyoxal.

Die Aldehyde der Malonsäure und Bernsteinsäure sind noch nicht bekannt, wohl aber das Oxim $CH(NOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NOH)$, Smp. 173°.

Aldehydsäuren.

Die einbasischen Aldehydsäuren enthalten gleichzeitig die Carboxylgruppe und die Aldehydgruppe und zeigen daher einerseits die Eigenschaften einer Carbonsäure, andererseits diejenigen eines Aldehyds.

Glyoxylsäure, Glyoxalsäure, $C_2H_2O_3 = COH \cdot CO_2H$. Die freie Säure krystallisirt beim Verweilen im Exsiccator in rhombischen Prismen von der Zusammensetzung $C_2H_4O_4 = CH(OH)_2 \cdot CO_2H$, sodass die gewöhnlich in der Anhydridform $\cdot COH$ auftretende Aldehydgruppe (in der Nachbarschaft eines electronegativen Atomcomplexes) in der ursprünglichen Hydratform $\cdot CH(OH)_2$ vorhanden ist (wie auch im Chloralhydrat $CH(OH)_2 \cdot CCl_3$). In Folge leicht eintretender Wasserabspaltung zeigt jedoch die Glyoxylsäure das oben erwähnte Verhalten einer Aldehydsäure.

Zur Darstellung der Glyoxylsäure kann man aus dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf Alkohol das in Wasser schwer lösliche Kalksalz isoliren. Einfacher noch ist es, Dichlor- oder Dibromessigsäure durch Erhitzen mit Wasser auf ca. 200° zu zersetzen:

$$CBr_2H \cdot CO_2H + 2H_2O = C(OH)_2H \cdot CO_2H + 2BrH.$$

Die Salze der einbasischen Glyoxylsäure, die Glyoxalate, entsprechen mit Ausnahme des Ammoniaksalzes $C_2HO_3 \cdot NH_4$, bei 100° getrocknet der Formel $C_2H_3O_4 \cdot M$ und leiten sich somit von der Hydratform der Säure ab. Das Kalksalz, $(C_2H_3O_4)_2Ca$, ist in Wasser schwer löslich. Das Silbersalz, $C_2H_3O_4Ag$, bildet einen krystallinischen, lichtempfindlichen Niederschlag.

Daneben zeigt die Glyoxylsäure ihre Aldehydnatur in verschiedener Weise. Mit Alkalibisulfiten gibt sie krystallinische Doppelverbindungen. Sie reducirt die Oxyde der edlen Metalle, indem sie selbst in Oxalsäure übergeht, scheidet z. B. aus ammoniakalischem Silber einen Silberspiegel ab. Nascirender Wasserstoff reducirt sie andererseits zu Glycolsäure. Entsprechend der Umwandlung von Aldehyden (2 Mol.) in Alkohol (1. Mol.) und Säure (1 Mol.) geht die Glyoxylsäure beim Kochen mit Alkalien oder Kalkhydrat zur einen Hälfte in Oxalsäure, zur andern in Glycolsäure über:

$$2\begin{matrix}COH\\CO_2H\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2 \cdot OH\\CO_2H.\end{matrix}$$

Die Ester sog. homologer β-Aldehydsäuren entstehen, ganz wie die Ketonsäureester, durch Condensation von Ameisensäureester mit anderen Estern (durch Na oder C_2H_5ONa); sie werden neuerdings als Ester ungesättigter β-Oxysäuren betrachtet

$$\underset{\text{Ameisenester}}{COH \cdot OC_2H_5} + \underset{\text{Essigester}}{CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} = \underset{\text{β-Oxyacrylsäureester (sog. Formylessigester)}}{CH(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} + C_2H_5 \cdot OH.$$

Der β-Oxyacrylsäureester (B. **25**, 1040) lässt sich jedoch nicht isoliren, sondern geht sofort, ganz wie sich Acetylaldehyd $COH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ zu Triacetylbenzol conden-

sirt, in Trimesinsäureester (symmetrischen Benzoltricarbonsäureester) über (B. 20. 537)

$$3\ COH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3 + 3\ H_2O.$$

Die höheren Homologen von der Formel $CH(OH) : CR \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ sind beständiger (da die CH_2-gruppe für eine solche Condensation zwei Wasserstoffatome abgeben muss) und lassen sich daher in derselben Weise darstellen und auch rein gewinnen z. B.: α-Methyl-β-Oxyacrylsäureester, $CH(OH) : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, aus Ameisenester und Propionester, farbloses, angenehm riechendes Oel. Siedet unzersetzt bei 160—162°.

Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe enthalten zwei Carboxylgruppen, die bei den höheren Gliedern durch ein zweiwerthiges Kohlenwasserstoffradical (C_nH_{2n}) verbunden sind. Die Anzahl der Isomerieen hängt also ganz von der Existenz solcher Radicale ab. Die beiden ersten Glieder der Reihe treten nur in je einer Form auf:

$CO \cdot OH$	$CO \cdot OH$
$CO \cdot OH$	$CH_2 : CO \cdot OH$
Oxalsäure	Malonsäure.

Die Bernsteinsäure erscheint dagegen in zwei Modificationen:

$CH_2 \cdot CO \cdot OH$	$CO \cdot OH$
$CH_2 \cdot CO \cdot OH$	$CH_3 \cdot CH : CO \cdot OH$
Bernsteinsäure (Aethylendicarbonsäure).	Isobernsteinsäure (Aethylidenbernsteinsäure).

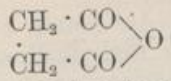
Fasst man die beiden Bernsteinsäuren als Dicarboxylsubstitutionsproducte des Aethans auf, dann entsprechen dieselben dem Aethylenchlorid, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, und dem Aethylidenchlorid, $CH_3 \cdot CHCl_2$. Vom Propan leiten sich vier isomere Dichloride ab (S. 93), und demgemäss hat man auch vier verschiedene Propylendicarbonsäuren $C_3H_6(CO_2H)_2$. Theoretisch möglich und bekannt sind 9 isomere Säuren $C_4H_8(CO_2H)_2$. Nach oben hin nimmt die Anzahl der theoretisch möglichen Isomerieen mit wachsender Kohlenstoffatomzahl immer rascher zu, doch gilt auch hier, was bereits für die Fettsäuren hervorzuheben war: die bekannten und praktisch interessanten Substanzen besitzen normale Structur.

Die Säuren dieser Reihe erscheinen sämmtlich als feste, gut krystallisirende Verbindungen. Die Anfangsglieder lösen sich ziemlich leicht in Wasser, dagegen schwer in reinem Aether auf; mit dem Zunehmen des Kohlenwasserstoffradicals werden die höheren Säuren in Aether (bis zu einer gewissen Grenze) leichter löslich, Wasser löst dieselben dagegen immer schwerer und zuletzt selbst in der Siedehitze fast gar nicht mehr.

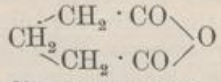
In Bezug auf den Schmelzpunkt (s. u. d. Tabelle) zeigen die normalen Dicarbonsäuren, so weit sie bis jetzt bekannt sind, eine sehr merkwürdige Periodicität, indem sie sich einer Grenztemperatur von ca. 112° nähern; für die Glieder mit gerader Kohlenstoffatomzahl sinken die Schmelzpunkte von der Bernsteinsäure (185°) bis zur Hexadekamethylendicarbonsäure $C_{18}H_{34}O_4$ (118°); für diejenigen mit ungerader Kohlenstoffatomzahl dagegen steigen die Schmelztemperaturen von der Normalglutarsäure $C_5H_8O_4$ (97·5°) bis zur Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ (108·5°).

Die gegenseitige Stellung der beiden Carboxylgruppen ist entscheidend für das Verhalten der Dicarbonsäuren in der Wärme. Auf höhere Temperatur erhitzt, zerfallen Oxalsäure und Malonsäure

leicht unter Abgabe von CO_2 — eine Folge ihres hohen Sauerstoffgehalts; ebenso spalten die Isobernsteinsäure [als methylirte Malonsäure $CH_3 \cdot CH:(CO_2H)_2$] und höhere alkylirte Malonsäuren in der Wärme leicht CO_2 ab. Bernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, und alkylirte Bernsteinsäuren verlieren dagegen 1 Mol. Wasser unter Bildung flüchtiger Anhydride; auch die normale Glutarsäure, $CO_2H \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$, bildet unter dem Einfluss hoher Temperaturen ein constant siedendes Anhydrid.



Bernsteinsäureanhydrid



Glutarsäureanhydrid.

Wie bei den Oxysäuren die Bildung innerer Anhydride (Lactonbildung) unter Ringschliessung erst für γ- oder δ- Oxysäuren mit Leichtigkeit erfolgt — so scheint auch für die gleichfalls unter Ringschliessung sich vollziehende Anhydridbildung der zweibasischen Säuren eine bestimmte Anzahl von Kohlenstoffatomen erforderlich zu sein, weshalb dieselbe erst bei der Bernsteinsäure stattfindet. Bei den alkylirten Bernsteinsäuren erfolgt diese Anhydridbildung ebenfalls, und zwar um so leichter, je mehr Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind. Das erste bei der Destillation sehr beständige Glied der Reihe ist die Adipinsäure, $CO_2H \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$, die auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt und ohne Anhydridbildung übergeht.

Wichtigere Bildungsweisen dieser Säuren, die in der Natur nicht so wie die Fettsäuren hervortreten, sind die folgenden:

I. Ohne Aenderung der Kohlenstoffatomzahl:

1. Durch Oxydation diprimärer Glycole (mit $2\,CH_2 \cdot OH$-gruppen), oder durch Oxydation von Oxysäuren mit einer $CH_2 \cdot OH$-gruppe:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix} + 2O_2 = \begin{matrix} CO \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} + 2H_2O; \quad \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CO \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} + H_2O.$$

2. Durch Reduction von ungesättigten zweibasischen Säuren, oder von zweibasischen Oxysäuren (mit Natriumamalgam, Jodwasserstoff etc.):

$$\underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + H_2 = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4}; \quad \underset{\text{Aepfelsäure.}}{C_4H_6O_5} + H_2 = C_4H_6O_4 + H_2O.$$

II. Unter Zuführung von Kohlenstoffatomen:

3. Aus Nitrilen (Cyaniden) durch Verseifung; Bernsteinsäure erhält man z. B. aus Aethylen C_2H_4 → Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ → Aethylencyanid $C_2H_4(CN)_2$; oder die Malonsäure aus Chloressigsäureester $CH_2Cl \cdot CO_2(C_2H_5)$ und CNK:

$$C_2H_4(CN)_2 + 4H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2NH_3;$$

$$\underset{\text{Cyanessigsäure.}}{CH_2(CN) \cdot CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H} + NH_3.$$

4. Aus jodirten oder bromirten Fettsäuren durch Erhitzen mit Silberpulver; z. B. aus β-Jodpropionsäure die Adipinsäure:

$$2CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2Ag = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2AgJ.$$

5. In der CH_2-gruppe des Malonsäuresters ersetzt man 1 H durch Natrium (indem man letzteres in die alkoholische Lösung einträgt) und hierauf das Metallatom durch ein Alkyl, mit Hilfe von Alkyljodiden:

$$CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 \cdot CO\cdot OC_2H_5 \rightarrow CHNa\cdot CO\cdot OC_2H_5 \cdot CO\cdot OC_2H_5 \rightarrow CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot OC_2H_5 \cdot CO\cdot OC_2H_5$$

Methylmalonsäureester.

6. Zu zweibasischen Säuren kommt man sehr allgemein auch durch die Synthesen mit Acetessigester (s. d.)

7. Aetherkaliumsalze der niederen Glieder liefern bei der Electrolyse Ester der höheren Homologen; aus Aethylkaliummalonat erhält man so 60 Proc. der Theorie an Bernsteinsäureester; für höhere Säuren sinkt die Ausbeute auf 20 Procent. (B 24, R. 36.)

$$2C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot K = C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2CO_2 + 2K.$$

Aethylmalonsaures Kali. Bernsteinsäureäthylester.

III. Unter Abspaltung von Kohlenstoffatomen:

8. Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen bis zur Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ aufwärts bilden sich neben Säuren der Essigsäurereihe bei der Oxydation (mit Salpetersäure) von höheren Gliedern der Fettsäurereihe (oder von Fetten). Leichter noch aus ungesättigten Säuren, Ketonsäuren, Oxysäuren etc. z. B.

$$C_{18}H_{32}O_2 + 3O + H_2O = C_9H_{16}O_4 + C_9H_{18}O_2.$$

Stearolsäure. Azelainsäure. Nonylsäure.

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + 2O_2 = CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Lävulinsäure. Bernsteinsäure.

In Betreff des chemischen Verhaltens der Dicarbonsäuren gegenüber den mannigfachsten Reagentien muss auf das schon bei den Monocarbonsäuren (S. 131) Angeführte verwiesen werden. Soweit die Umwandlungen in der Carboxylgruppe sich vollziehen, können sie im Molecül der Dicarbonsäuren ein oder auch zwei Mal erfolgen, sodass man also zwei Reihen von Derivaten erhält, wo die Fettsäuren nur eine liefern. Jenachdem im Molecül alle beide typischen Wasserstoffatome, oder nur eines durch Metalle oder Alkyle ersetzt sind, hat man es mit neutralen oder sauren Salzen, mit neutralen Estern oder mit Estersäuren zu thun u. s. f. Sobald die beiden (OH)-gruppen austreten, ist es für die Nomenclatur zweckmässig, den verbleibenden Säurerest, das „Radical der Dicarbonsäuren", in ähnlicher Weise zu benennen, wie bei den Fettsäuren: wie $CH_3\cdot CO$, Acetyl, hat man derart: C_2O_2 „Oxalyl"; $CH_2(CO)_2$ „Malonyl"; $C_2H_4(CO)_2$ „Succinyl"; etc.

Einzelne Glieder der Oxalsäurereihe.

Oxalsäure, Kleesäure (Acidum oxalicum), $C_2O_4H_2 + 2H_2O$.

Scheele erhielt 1776 die Oxalsäure aus Zucker mit Salpetersäure. Die Säure des schon länger bekannten Kleesalzes wurde von Wiegleb 1779 als eigenthümliche Säure characterisirt. Scheele wies dann 1784 die Identität beider Säuren nach. Das technische Verfahren der Darstellung aus Cellulose durch Alkali fand Gay-Lussac 1829. Scheidet sich in manchen Pflanzen besonders in Form von Salzen aus: als Kalium-

salz in Oxalis- und Rumexarten; als Calciumsalz in der Rhabarberwurzel, der Runkelrübe, in Blasen- und Nierensteinen etc. Künstlich entsteht sie beim Erhitzen von Natriumformiat unter Luftabschluss auf 400°:

$$\begin{matrix} H\cdot CO\cdot ONa \\ H\cdot CO\cdot ONa \end{matrix} = \begin{matrix} CO\cdot ONa \\ CO\cdot ONa \end{matrix} + H_2.$$

ferner, wenn man Natriumamalgam im CO_2-strom auf 360° erhitzt:

$$2\,CO_2 + 2\,Na = C_2O_4Na_2.$$

Oxalsäure lässt sich aus Dicyan C_2N_2 und Perchloräthan C_2Cl_6 durch Verseifung, aus Glycol $C_2H_6O_2$ und anderen Dicarboniden (s. d.) durch Oxydation erhalten. Auch bei der Oxydation sehr vieler Kohlenstoffverbindungen mit grösserer Atomzahl geht ihre Bildung derjenigen von Kohlendioxyd (dem Endproducte der Oxydation organischer Substanzen) voran. Es ist das namentlich der Fall bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pflanzensäuren oder Kohlenhydrate, sowie beim Schmelzen derselben mit Kali- oder Natronhydrat.

Die Oxalsäure wird demgemäss im Grossen dargestellt, indem man gleiche Theile Cellulose (Sägemehl, Holzspäne), Aetzkali und Aetznatron in eisernen Cylindern mit Rührwerk bei 200° zusammenschmilzt, das gelöste Alkalisalz mit Kalk kocht, das gebildete Calciumoxalat mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation der Oxalsäure eindampft.

Die Oxalsäure krystallisirt in farb- und geruchlosen, monoclinen Prismen oder Säulen mit 2 Mol. Wasser, $C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Man kann dieses Präparat als eine unbeständige Hexahydroxylverbindung $C_2(OH)_6$ auffassen, die $2H_2O$ in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verliert (verwittert), rasch bei 100°. Die wasserhaltige Oxalsäure schmilzt bei 101·5°, die wasserfreie bei 189·5°. Bei etwa 150° sublimirt letztere unzersetzt, in höherer Temperatur zerfällt sie in CO_2 und Ameisensäure CO_2H_2, und zuletzt vollständig in CO_2, CO und H_2O; wasserentziehende Agentien, wie concentrirte Schwefelsäure, bewirken letztere Zersetzung schon bei geringer Temperaturerhöhung. Dieser leichte Zerfall unter Bildung von Ameisensäure oder Kohlenoxyd machen die Oxalsäure zu einem energischen Reductionsmittel; grössere Mengen wirken giftig. Gegen Salpetersäure und schmelzende Alkalien ist die Oxalsäure recht beständig; durch MnO_4K wird sie dagegen schon bei 30—40° zu CO_2 verbrannt. Die krystallisirte Oxalsäure löst sich bei 15° in 10 Thln. Wasser; in 2·5 Thln. Alkohol und 80 Thln. Aether.

Die Oxalsäure bildet neutrale, saure und übersaure Salze.

Von den oxalsauren Salzen oder Oxalaten sind diejenigen der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Mineralsäuren. Beim Erhitzen werden dieselben zersetzt, das Calciumoxalat z. B. geht zunächst in Calciumcarbonat über; das Silbersalz explodirt. Neutrales Kaliumoxalat, $C_2O_4K_2 + H_2O$, in 3 Thln. Wasser lösliche rhombische Säulen. Saures Kaliumoxalat, C_2O_4KH, schwerer löslich wie das vorige. Uebersaures Kaliumoxalat, $C_2O_4KH\cdot C_2O_4H_2 + H_2O$, in 55 Thln. Wasser lösliche, trikline Krystalle. Das sog. Kleesalz des Handels besteht gewöhnlich aus einem Gemenge der beiden sauren Salze. Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$, im Pflanzenreich sehr verbreitet; fällt aus warmen oder concentrirten Lösungen oxalsaurer Alkalien durch Calciumsalze in mikroskopischen monoclinen Täfelchen aus; aus kalten, sehr verdünnten Lösungen erhält man mikroskopische Quadratoctaeder $C_2O_4Ca + 3H_2O$,

oder ein Gemenge beider Salze. Das durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Ammoniak und Essigsäure ausgezeichnete Salz dient zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Oxalsäure. Oxalsäuremethylester, $C_2O_4(CH_3)_2$, aus Methylalkohol und wasserfreier Oxalsäure oder krystallisirter Oxalsäure und Schwefelsäure. Smp. 51°. Sdp. 164°. Dient zur Reinigung des Methylalkohols. Methyloxalsäure, $C_2O_4(CH_3)H$. Man erhitzt wasserfreie Oxalsäure mit Methylalkohol langsam auf 135°; destillirt hierauf unter 12 *mm* Druck bei 109°.

Oxalsäureäthylester, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, gewürzartig riechendes, mit Alkohol und Aether mischbares, aber in Wasser nur wenig lösliches Oel. Spec. Gew. bei 0° = 1·102. Sdp. 186°.

Aethyloxalsäure, $C_2O_4(C_2H_5)H$. Die freie Säure ist ein Oel, Sdp. 117° unter 15 *mm*, und wird wie Methyloxalsäure erhalten. Das in abs. Alkohol wenig lösliche Kaliumsalz $C_2O_4(C_2H_5)K$ entsteht auf Zusatz von alkoholischem Kali zum Aethylester in Blättchen; mit $POCl_3$ liefert es den bei 131° siedenden Chloroxalsäureester $C_2O_2(Cl)(O\cdot C_2H_5)$, der sich auch direct aus dem Aethylester mit PCl_5 gewinnen lässt.

Oxalsäureanhydrid (C_2O_3) oder Oxalylchlorid ($C_2O_2Cl_2$) konnten nicht dargestellt werden.

Malonsäure, $CH_2(CO_2H)_2$. Bis jetzt nur (als Kalksalz) in den Zuckerrüben aufgefunden; bei der Oxydation von Aepfelsäure mit Chromsäure entdeckt (Dessaignes 1858), woher der Name. Zur Darstellung neutralisirt man (10 Thle.) Monochloressigsäure $CH_2Cl\cdot CO_2H$ mit Kaliumcarbonat (7·5 Thle.) und erwärmt vorsichtig nach Zusatz von reinem Cyankalium (8 Thle.); die entstandene Cyanessigsäure $CH_2(CN)\cdot CO_2H$ wird mit conc. Salzsäure (oder mit conc. Kalilauge) verseift. Schliesslich bringt man auf dem Wasserbad zur Trockene und zieht die Malonsäure mit Aether aus.

Grosse trikline Tafeln. Smp. 134°. Sublimirt im stark luftverdünnten Raume; auf etwa 150° erhitzt zerfällt sie in Essigsäure und CO_2. In Wasser ist sie äusserst leicht löslich, auch in Alkohol und Aether.

Calciummalonat, $C_3H_2O_4Ca + H_2O$, seidenglänzende, in Wasser kaum lösliche Nädelchen.

Malonsäuremethylester, $C_3H_2O_4(CH_3)_2$, ätherartig riechendes Oel. Sdp. ca. 180°.

Malonsäureäthylester, $C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$. Man übergiesst zur Darstellung Calciummalonat mit Alkohol und leitet ClH ein; oder: man löst cyanessigsaures Kali in Alkohol und sättigt mit ClH. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 195°. Im Malonsäureäthylester, $CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ kann der Wasserstoff der Methylengruppe CH_2, ähnlich wie beim Acetessigester (S. 185) unter dem Einfluss der beiden benachbarten CO-gruppen leicht durch Natrium ersetzt werden: $CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ und $CNa_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$; an Stelle des Natriums lassen sich dann organische Radicale einführen, wodurch man Homologe der Malonsäure gewinnt (nachdem man die gebildeten Ester, z. B. $CH(C_2H_5):(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ verseift hat). Diese Homologen der Malonsäure (Alkylmalonsäuren) spalten beim Erwärmen CO_2 ab und liefern Monocarbonsäuren (allgemein anwendbare Synthese, Conrad 1879) z. B

$$\underset{\text{Cetylmalonsäure}}{C_{16}H_{33}\cdot CH(CO_2H)_2} = \underset{\text{Stearinsäure}}{C_{16}H_{33}\cdot CH_2\cdot CO_2H} + CO_2.$$

Malonestersäure. Das Kaliumsalz, $CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)(CO_2\cdot K)$, entsteht aus dem Aethylester bei Einwirkung von 1 KOH im alkohol. Lösung; grosse Nadeln.

Aus Malonsäureestern erhält man durch Chlor den Chlormalonsäureester, $CHCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, Sdp. 222°, mit Alkalien Tartronsäure.

$CH(OH):(CO_2H)_2$ bildend; Brom führt die Malonsäure in Dibrommalonsäure, $CBr_2(CO_2H)_2$, über, zerfliessliche Krystalle. Smp. 126°, mit Barytwasser Mesoxalsäure $C(OH)_2:(CO_2H)_2$ gebend.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$.

1. **Gewöhnliche** oder Aethylenbernsteinsäure, (Acidum succinicum), $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, findet sich im Bernstein und anderen Pflanzenresten; seltener in lebenden Pflanzen und thierischen Organen. Regelmässiges Nebenproduct der Alkoholgährung; ferner durch Gährung aus äpfelsauren und weinsauren Salzen (unter Reduction dieser letzteren). Aus Fetten und Fettsäuren bei der Oxydation mit Salpetersäure. Theoretisch interessante Bildungsweisen der Bernsteinsäure (aus Aethylencyanid, β-Jod- und β-Cyanpropionsäure, Fumarsäure oder Aepfelsäure, Elektrolyse des äthylmalonsauren Kalis etc.) vermittelst allgemein anwendbarer Synthesen vgl. S. 193. Dargestellt wird die Bernsteinsäure entweder durch Gährung von äpfelsaurem Kalk (aus Vogelbeersaft) mit faulendem Caseïn, oder durch trockene Destillation von Bernstein aus eisernen Retorten und Krystallisiren des Products aus verdünnter Salpetersäure.

Die Bernsteinsäure bildet grosse monocline Säulen oder Tafeln. Im luftleeren Raume sublimirt sie unzersetzt. Smp. 185°. Sie zerfällt bei etwa 240° in Wasser und Anhydrid. Bei 15° löst sich die Bernsteinsäure in 20 Theilen Wasser: bei 100° in 0·8 Thln. Wasser; von Alkohol braucht sie zu ihrer Lösung bei Zimmertemperatur 14 Thle., und Aether 80 Thle.

Beim Erhitzen mit Kalkhydrat oder dem Belichten uranoxydhaltiger Lösung geht die Bernsteinsäure in Propionsäure über; durch den galvanischen Strom wird sie zerlegt, indem die freie Säure nach der Gleichung: $C_4H_6O_4 = C_2H_4 + 2CO_2 + H_2$ zerfällt, während Aethylkaliumsuccinat durch Elektrolyse Adipinsäureester liefert; im Uebrigen ist Bernsteinsäure gegen Oxydations- und Reductionsmittel sehr beständig.

Die bernsteinsauren Salze oder Succinate der Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Neutrales Kaliumsuccinat, $C_4H_4O_4K_2$, krystallwasserhaltig und zerfliesslich. Saures Kaliumsuccinat, $C_4H_4O_4KH + 2H_2O$, sechsseitige, verwitternde Säulen; bildet mit noch 1 Mol. $C_4H_4O_4H_2$ ein übersaures Salz. Calciumsuccinat, $C_4H_4O_4Ca$, krystallisirt beim Mischen kalter Lösungen von Alkalisuccinat und $CaCl_2$ mit $3\,H_2O$; in der Wärme fällt das Salz sofort mit. 1 H_2O. Ferrisuccinat $C_4H_4O_4.Fe(OH)$, braunrother Niederschlag, der zur quantitativen Trennung des Eisenoxyds von MnO, ZnO, NiO, CoO dient; ein entsprechendes Succinat fällt aus neutralen Thonerdelösungen.

Bernsteinsäuremethylester, $C_4H_4O_4(CH_3)_2$. Smp. 20°. Sd. 198°.

Bernsteinsäureäthylester, $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Sdp. 218°. Gibt mit Natrium oder Natriumalkoholat den Succinylbernsteinsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_6$ (s. d.).

Bernsteinsäureanhydrid, $\overline{CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO} \cdot O$, am zweckmässigsten durch Destillation von Bernsteinsäure unter dem Druck von 50—60 *mm*, so dass sich in einer schwach erwärmten ersten Vorlage unter diesem Minderdruck kein Wasser condensiren kann. Auch aus Bernsteinsäure mit PCl_5, oder Acetylchlorid, oder anderen wasserentziehenden Mitteln. Nadeln. Smp. 120°. Sdp. 261°.

Succinylchlorid, $C_4H_4O_2Cl_2$, aus dem vorigen mit PCl_5, oder direct aus Bernsteinsäure mit 2 PCl_5. Smp. 0°. Sdp. 190°. Verhält sich bei manchen Reactionen anscheinend der Formel $COCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ gemäss, während es bei anderen wie ein γ-Dichlorbutyrolacton $CCl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ reagirt. So geht es durch Reduction in Butyrolacton über, gibt mit Zinkäthyl ein γ-Diäthylbutyrolacton etc.

Succinylperoxyd, $C_4H_4O_3 \cdot O$, aus Succinylchlorid und Natriumsuperoxydhydrat. Unlöslicher weisser krystallinischer Körper, der schon durch leise Berührung und beim Erwärmen unterhalb 100° heftig explodirt. Oxydirt Manganoxydulsalz und reducirt $KMnO_4$, ganz wie H_2O_2. (B. 29, 1724).

Substituirte Bernsteinsäuren entstehen 1. durch directe Einwirkung der Halogene auf die Säuren, Anhydride, Chloride oder Ester. 2. Durch Einwirkung von PCl_5 oder PBr_5 bei niedriger Temperatur auf die hydroxylirten Bernsteinsäuren (z. B. Aepfelsäure, d-Weinsäure), und Zersetzung der gebildeten Chloride vermittelst Wasser. 3. Ersatz der Amidogruppe, z. B. in Asparaginsäure, durch Halogen (B. 29, 134.). 4. Anlagerung von Halogenwasserstoff an die ungesättigten Säuren (Maleïnsäure und Anhydrid, Fumarsäure) (B. 27, R. 740). Diese Methoden sind auch für Gewinnung der Homologen brauchbar.

Die stereoisomeren Säuren werden sämmtlich durch Natriumamalgam zu Bernsteinsäure reducirt. Ihr Interesse beruht darauf, dass bei Ersatz des Halogens durch Hydroxyle die Oxybernsteinsäuren (Aepfelsäure, Weinsäure) entstehen.

Inactive oder (d + l) Chlorbernsteinsäure, $CO_2H \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Fumarsäure und Salzsäure in Eisessig; Smp. 154°. Anhydrid Smp. 41°; Sdp. 125° (12 *mm*). — d-Chlorbernsteinsäure, aus l-Aepfelsäure mit PCl_5; Smp. 176°; rechtsdrehend. Anhydrid Smp. 80°; die Ester sind auch activ. Mit Silberoxyd gibt sie d-Aepfelsäure. — l-Chlorbernsteinsäure, aus Asparaginsäure vermittelst Einleiten von Chlor und Stickoxyd; aus d-Aepfelsäure mit PCl_5. Smp. 176°; linksdrehend. Gibt mit Silberoxyd l-Aepfelsäure. (B. 28, 1289; 2769. 29, 134; 1699.).

Inactive oder (d + l) Brombernsteinsäure, $CO_2H \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Fumarsäure und BrH; Smp. 160°. Anhydrid Smp. 31°; Sdp. 137° (11 *mm*). — d-Brombernsteinsäure, die Ester wurden aus l-Aepfelsäure und PBr_5 dargestellt, z. B. Diäthylester. Sdp. 143° bei 30 *mm*. — l-Brombernsteinsäure, aus Asparaginsäure, Smp. 172°. (B. 28, 1289; 2770. 29, 134; 1699).

αβ-Dichlorbernsteinsäuren, $C_4H_4Cl_2O_4$. Durch Addition von Chlor im Sonnenlicht an Maleïnsäureanhydrid gelangt man zu einer Säure Smp. 175°; vom Fumarylchlorid zu einer stereoisomeren Säure Smp. 215°. (B. 26, R. 190.)

αβ-Dibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4$. Am leichtesten durch etwa halbstündiges Erhitzen von Fumarsäure mit Br_2 auf 100°, in Gegenwart von wenig Wasser. In kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, gegen heisses Wasser und andere Agentien unbeständig. Kocht man das Silbersalz mit Wasser, so resultirt Mesoweinsäure.

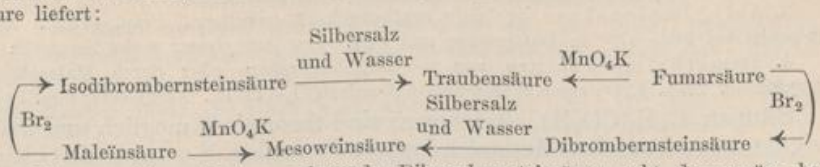
αβ-Isodibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4$. Maleïnsäureanhydrid und Br_2 vereinigen sich bei 100°; das Additionsproduct gibt mit Wasser Isodibrombernsteinsäure Smp. 160°. Aus dieser erhält man mit Silberoxyd und Wasser Traubensäure.

Aus obigem sieht man, dass die gewöhnliche l-Aepfelsäure sich durch PCl_5 in d-Chlorbernsteinsäure und diese weiter in d-Aepfelsäure verwandeln lässt; es ist das ein Uebergang von der linksdrehenden zur rechtsdrehenden Substanz (B. 29, 138.):

mit Silberoxyd und Wasser ⟨ l-Aepfelsäure —PCl_5→ d-Chlorbernsteinsäure —PCl_5→ d-Aepfelsäure ⟩ mit Silberoxyd und Wasser
(l-Chlorbernsteinsäure)

Aehnliche Umlagerungen beobachtet man auch bei der Bildung von Dibrombernsteinsäure aus Fumarsäure (die bei der Oxydation Traubensäure gibt), indem diese Di-

brombernsteinsäure bei Ersatz der Bromatome durch Hydroxyle Mesoweinsäure liefert; während umgekehrt die Isodibrombernsteinsäure aus Maleïnsäure (die bei der Oxydation Mesoweinsäure liefert) bei Einführung von Hydroxylen an die Stelle des Broms Traubensäure liefert:



Die zur Mesoweinsäure gehörende Dibrombernsteinsäure geht demgemäss beim Kochen mit Wasser auch in eine Brommaleïnsäure über, während die Isodibrombernsteinsäure Bromfumarsäure liefert.

2. Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure, $CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2$. Lässt sich künstlich aus α-Chlor- oder α-Brompropionsäure durch Verseifung des Cyanids erhalten:

$$CH_3 \cdot CH(CN)(CO_2H) + 2\,H_2O = CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2 + NH_3.$$

Aus Malonsäureester bekommt man sie mit Hilfe von Natrium und Methyljodid. Aethylidenbromid $CH_3 \cdot CHBr_2$, liefert dagegen durch moleculare Umlagerung mit Cyankalium und Alkalien gewöhnliche Bernsteinsäure. Isobernsteinsäure löst sich schon in 5 Thln. Wasser, schmilzt bei 130° und geht bei stärkerem Erhitzen unter CO_2-Abspaltung in Propionsäure über. Aethylester, Sdp. 195°.

Brenzweinsäuren, $C_3H_6(CO_2H)_2$. Vier Isomere sind theoretisch möglich und auch bekannt:

$CH_2 \cdot CO_2H$	CH_3	$CH \cdot CO_2H$	CH_3
CH_2	$CH \cdot CO_2H$	CH_2	$C \cdot CO_2H$
$CH_2 \cdot CO_2H$	$CH_2 \cdot CO_2H$	CH_3	CH_3
Glutarsäure	Brenzweinsäure	Aethylmalonsäure	Dimethylmalonsäure

1. Glutarsäure wurde zuerst aus Glutaminsäure erhalten und lässt sich leicht synthetisch aus Trimethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ mit Cyankalium gewinnen. Ferner aus Malonester und Formaldehyd (B. **27**, 2346.). Grosse monocline Prismen. Smp. 97·5°. Gibt beim Destilliren Anhydrid $C_5H_6O_3$, Smp. 57°, Sdp. ca. 286°. Die Glutarsäure hat zur Synthese des Piperidins (s. d.) gedient. Glutarsäureäthylester siedet bei 237°.

2. Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure) wird dargestellt, indem man Weinsäure mit Bimsteinpulver zusammenschmilzt und aus einer Retorte langsam abdestillirt; man reinigt durch das schwerlösliche saure Kaliumsalz hindurch, zersetzt letzteres mit Schwefelsäure und zieht die Brenzweinsäure mit Aether aus. Synthetisch erhält man dieselbe aus Propylenbromid $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ und Cyankalium, mit Hilfe von Acetessigester etc. Sie bildet in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche rhombische Prismen, Smp. 118°. Die Säure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und ist demgemäss durch fractionirte Krystallisation ihres Strychninsalzes in active Componenten zerlegbar. Die rechtsdrehende Säure schmilzt bei 115° (B. **28**, 1170). Bei raschem Erhitzen zerfällt sie oberhalb 200° in Wasser und Anhydrid $C_5H_6O_3$, Smp. 32°, Sdp. 247°; längere Zeit auf 200° erhitzt, liefert sie Buttersäure unter CO_2-Abspaltung. Der Aethylester siedet bei 218° nicht unzersetzt.

Wie sich die freie Säure auch durch Reduction von Ita-, Citra- und Mesaconsäure gewinnen lässt, so entstehen ihre Substitutionsproducte aus denselben Säuren durch Anlagerung der Halogene.

3. Aethylmalonsäure ist leicht synthetisch zu gewinnen. Smp. 111·5°. Zerfällt schon bei 160—170° in Buttersäure und CO_2. Der Aethylester siedet bei 201°.

4. Dimethylmalonsäure aus α-Cyanisobuttersäure oder durch Malonsäureestersynthese. Smp. 117°; zersetzt sich bei 186° unter CO_2-Verlust. Aethylester Sdp. 194°.

Säuren $C_4H_8(CO_2H)_2$. 9 Isomere sind theoretisch möglich und nach geeigneten synthetischen Methoden dargestellt worden. Normale Butylendicarbonsäure, Adipinsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, namentlich durch Oxydation der Fettsäuren etc, mit Salpetersäure; künstlich aus Hydromuconsäure und nascirendem H, aus β-Jodpropionsäure $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und Ag. Glänzende Blätter. Smp. 149°. Bei 50° in 70 Thln. Wasser löslich. Destillirt ohne Anhydridbildung. Das Kalksalz geht beim Erhitzen in Ketopentamethylen $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ über.

Die weiteren isomeren 8 Dicarbonsäuren lassen sich theoretisch von den bereits besprochenen tieferen Homologen der Adipinsäure durch Alkylirung ableiten und auch demgemäss darstellen. Der Glutarsäure entspricht eine α-Methylglutarsäure, Smp. 78°, und eine β-Methylglutarsäure, Smp. 86°. Der Bernsteinsäure schliessen sich an: Aethylbernsteinsäure, Smp. 98°; unsymm. Dimethylbernsteinsäure, Smp. 141°; symm. **Dimethylbernsteinsäure**, $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome hat und daher in zwei allo- oder stereoisomeren Formen (s. u.) in der Trans-form Smp. 209° und Cis-form Smp. 129°, auftritt (diese beiden Säuren oder ihre Ester entstehen bei zahlreichen Synthesen neben einander und lassen sich durch Krystallisation aus Wasser trennen); das Anhydrid der cis-Säure schmilzt bei 88°; das Anhydrid der trans-Säure bei 43° und geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder bei der Destillation in das Cis-Anhydrid über. Alkylirte Derivate $C_6H_{10}O_4$ der Malonsäure, aus dieser leicht erhältlich, gibt es drei: Methyläthylmalonsäure, Smp. 118°; Propylmalonsäure, Smp. 96°; Isopropylmalonsäure, Smp. 87°.

Trimethylbernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Durch Verseifung des aus α-Bromisobuttersäureester und Natrium-α-cyanpropionsäureester oder Natriummethylmalonsäureester gebildeten Tricarbonsäureesters; ferner durch Oxydation von Camphersäure sowie Pinonsäure und deshalb von Interesse für die Constitutionsfrage des Camphers. Rhombische Prismen, die rasch erhitzt bei 147—148° schmelzen. Anhydrid bildet sich schon bei 152—153°; das bei 31° schmelzende, unter 15 *mm* bei 106—107° siedende Anhydrid entsteht auch durch trockene Destillation von Camphoronsäure. (B. 28, 263; 1351; 2161 u. a. a. O.)

Tetramethylbernsteinsäure, $C_2(CH_3)_4(CO_2H)_2$. Aus Methylacetessigester und α-Bromisobuttersäureester; durch Electrolyse der Dimethylmalonsäure. Smp. 195°; geht indessen noch leichter als die weniger methylirten Bernsteinsäuren in ihr Anhydrid, Smp. 147°, über. (B. 26, 1458; R. 369.)

Von den höheren Homologen der Bernsteinsäure besitzen namentlich die normalen Glieder Interesse durch ihr Auftreten (als

Oxydationsproducte der Fette u. s. w.) wie durch ihre physikalischen Eigenschaften (vergl. S. 192). Dieselben sind mit den schon besprochenen in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Von diesen normalen Dicarbonsäuren erhält man die normale Pimelinsäure durch Oxydation der Fette, oder aus Trimethylenbromid mit Malonsäureester; ihr Kalksalz gibt beim Erhitzen Ketohexamethylen $CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO$. Die Korksäure aus Kork (Quercus suber) oder fetten Oelen und Salpetersäure, gibt beim Destilliren mit Kalk

Normale Säuren:	Schmelzpunkt	Siedepunkte: 10 *mm*	50 *mm*	100 *mm*
Oxalsäure $C_2H_2O_4$	189·5°	CO_2-abspaltung beim Erwärmen.		
Malonsäure $C_3H_4O_4$	134°	desgl.		
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$	185°	Anhydridbildung beim Erhitzen.		
Glutarsäure $C_5H_8O_4$	97·5°	desgl.		
Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$	149°	205·5°	244·5°	265°
Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$	103°	212°	251·5°	272°
Korksäure $C_8H_{14}O_4$	141°	219·5°	258·5°	279°
Azelainsäure $C_9H_{16}O_4$	107°	225·5°	265°	286·5°
Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$	133°	232°	273°	294·5°
Dekamethylendicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$	125·5°	245°	—	—
Brassylsäure $C_{13}H_{24}O_4$	114°	—	—	—
Dodekamethylendicarbonsäure $C_{14}H_{26}O_4$	123°.	In Wasser fast unlösl. Aethylester, Smp 25°, durch Elektrolyse aus dem Aetherkaliumsalz der Korksäure.		
Hexadekamethylendicarbonsäure $C_{18}H_{34}O_4$	118°.	Aethylester, Smp. 43°, durch Elektrolyse aus dem Aethylkaliumsebacinat.		

ein Heptamethylenketon, das ringförmig geschlossene Suberon, $CH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO$, Sdp. 180°, liefernd; die Azelaïnsäure durch Oxydation des Ricinusöls, leichter noch aus Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$; die Sebacinsäure entsteht bei der trockenen Destillation von Oelsäure oder Olein, am bequemsten, neben Caprylalkohol, durch Schmelzen von Ricinoleinsäure mit Natron- oder Kalihydrat; die Dekamethylendicarbonsäure wurde synthetisch aus dem Additionsproduct von Undecylensäure und JH mit CNK gewonnen; die Brassylsäure erscheint als Spaltungsproduct der Behenolsäure und Erucasäure mit Salpetersäure. Ueber Korksäureanhydrid (Smp. 63°), Azelaïnsäureanhydrid (Smp. 53°), Sebacinsäureanhydrid (Smp. 79°) s. B. **27**, R. 405.

Räumliche Isomerieen wurden in ähnlicher Weise wie für die Dimethylbernsteinsäure (s. o.), auch für symm. Dimethylglutarsäure, symm. Diaethylbernsteinsäure und andere Dicarbonsäuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen beobachtet. Die Zahl der Isomerieen wird schon bald eine so grosse, dass sie sich nicht leicht überblicken lässt. So sind z. B. für die Formel $C_5H_{10}(CO_2H)_2$ 24 Isomere denkbar, nämlich 7 alkylirte Malonsäuren, 6 Bernsteinsäuren, 8 Glutarsäuren, 2 Adipinsäuren und die Pimelinsäure, wovon 21 dargestellt wurden, (B. **29**. R. 678.)

Wie schon bei der Adipinsäure erörtert wurde, leiten sich auch weiter oben in der Reihe die Isomeren, die in neuester Zeit in grösserer Anzahl dargestellt wurden, von den tieferen normalen Säuren durch Alkylirung ab. Auch die höchsten, bisher dargestellten Dicarbonsäuren zeigen noch den Charakter derjenigen tieferen Säuren, als deren alkylirte Derivate sie aufzufassen sind. Cetylmalonsäure, $C_{16}H_{33} \cdot CH(CO_2H)_2$, aus Natrium-

malonsäureester und Cetyljodid, schmilzt bei 121° und zersetzt sich bei stärkerem Erwärmen glatt in CO_2 und Cetylessigsäure (identisch mit Stearinsäure). Tetradecylbernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH(C_{14}H_{29}) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhalten aus Hexadecylenbromid $CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CHBr \cdot CHBr$ und CNK, schmilzt bei ca. 121° unter gleichzeitiger Umwandlung in ihr Anhydrid, Smp. 89°.

Ungesättigte zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Die Glieder dieser Reihe verhalten sich zu der Bernsteinsäure und ihren Homologen ganz ebenso, wie die Glieder der Acrylsäurereihe zu den Fettsäuren. Demgemäss sind sie aus den Dicarbonsäuren, resp. deren Substitutionsproducten, durch Entziehung von 2 Wasserstoffatomen oder deren Aequivalenten darstellbar; man hat z. B.

$$CO_2H \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H \text{ (Monobrombernsteinsäure)} + 3KOH =$$
$$CO_2K \cdot CH : CH \cdot CO_2K \text{ (Fumarsaures Kali)} + BrK + 3H_2O.$$

Auf einer ganz ähnlichen Umwandlung beruht die gewöhnliche Darstellung einiger der bekanntesten hierhergehörigen Säuren, nämlich auf der Wasserabspaltung aus Oxydi- und Tricarbonsäuren. Die Aepfelsäure, eine Oxybernsteinsäure, liefert so z. B. Maleïn- und Fumarsäure:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H} = \underset{\text{Maleïn- und Fumarsäure.}}{CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO_2H} + H_2O.$$

In ganz ähnlicher Weise liefert die Citronensäure (s. d.) unter Wasserabspaltung zuerst die ungesättigte, dreibasische Aconitsäure und diese dann weiter Itakonsäureanhydrid und Citrakonsäureanhydrid $C_5H_4O_3$.

Auf synthetischem Wege gelangt man zu ungesättigten zweibasischen Säuren, indem man ein ungesättigtes Alkoholradical in die Malonsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ einführt, z. B. „Allyl" durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriummalonester:

$$C_3H_5J + CO_2(C_2H_5) \cdot CHNa \cdot CO_2(C_2H_5) = CO_2(C_2H_5) \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO_2(C_2H_5) + JNa;$$

oder durch Condensation eines Aldehyds mit Malonsäure, in Eisessig bei 100°:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COH + CH_2(CO_2H_2) = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Diese letzteren substituirten Malonsäuren verlieren in der Wärme sehr leicht CO_2.

Die ungesättigten zweibasischen Säuren sind fest und krystallisirbar, in Wasser mehr oder weniger löslich. Durch Wasserstoffaufnahme gehen sie in Dicarbonsäuren über, während Substitutionsproducte dieser letzteren durch Anlagerung der Halogene (bes. von Brom) entstehen; auch die Halogenwasserstoffe (bes. Bromwasserstoff) und unterchlorige Säure addiren sich, weniger leicht dagegen das Wasser.

Obwohl diese Substanzen, voran die Maleïn- und Fumarsäure, in praktischer Hinsicht von einer nur geringen Bedeutung sind, haben wenige Kohlenstoffverbindungen mehr Vorschläge zur Deutung der für sie in Betracht kommenden Isomerieverhältnisse erfahren müssen, als gerade sie und auch jetzt ist eine Einigung über diesen, mit der Frage nach dem Wesen der Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome zusammenhängenden und daher theoretisch interessanten Punkt (s. u.) noch keineswegs erzielt.

Säuren $C_4H_4O_4$. Die beiden isomeren Säuren, Maleïn- und Fumarsäure werden durch trockene Destillation der Aepfelsäure gewonnen; bei raschem Erhitzen erhält man vorzugsweise Maleïnsäure sowie Maleïnsäureanhydrid $C_4H_2O_3$, welche sich im Destillat vorfinden, bei

längerem Erwärmen auf 150° dagegen hauptsächlich Fumarsäure. Die rasch überdestillirte Maleïnsäure (resp. deren Anhydrid) scheint das zuvörderst aus der Aepfelsäure gebildete Product zu sein; erhitzt man Maleïnsäure anhaltend auf 130—150° (besser unter Druck auf ca. 200°), so wird sie in Fumarsäure umgewandelt, während die letztere umgekehrt bei der Destillation theilweise (vollständig mit P_2O_5 bei 150°) in Maleïnsäureanhydrid übergeht, mit welchen Umständen das verschiedenartige Verhalten der Aepfelsäure je nach der Art des Erhitzens zusammenhängt.

Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$, krystallisirt in wasserhellen Prismen, löst sich schon in kaltem Wasser leicht auf mit saurem, widerlichem Geschmack. Sie schmilzt bei 132° und wandelt sich, wenn man sie längere Zeit in Schmelzung hält, unter Festwerden in die isomere Fumarsäure um. Kochen mit Säuren, besonders Halogenwasserstoffen, bewirkt gleichfalls diese Isomerisirung. Auf höhere Temperatur rasch erhitzt, zerfällt sie in Anhydrid und Wasser, und destillirt in dissociirtem Zustande über, worauf die beiden Spaltungsstücke sich in der Vorlage wieder zu Maleïnsäure vereinigen.

Wird die Maleïnsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 0° mit rauchender Bromwasserstoffsäure übergossen, so geht sie zur Hälfte in Monobrombernsteinsäure, zur anderen Hälfte in Fumarsäure über. Energische Reductionsmittel (Natriumamalgam etc.) verwandeln die Maleïnsäure in gewöhnliche Bernsteinsäure. Mit Brom entsteht Isodibrombernsteinsäure. Kaliumpermanganat oxydirt in neutraler Lösung zu inact. Weinsäure.

Die Maleïnsäure zersetzt als starke zweibasische Säure die Acetate; sie bildet neutrale und saure Salze, die gut krystallisiren. Die Maleïnsäureester werden durch Einwirkung von Alkyljodiden auf maleïnsaures Silber erhalten; Einleiten von ClH in die alkoholische Lösung der Säure liefert dagegen nach vorausgegangener Isomerisirung Fumarsäureester. Der Maleïnsäuredimethylester, $C_2H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$, ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 205°; der Diäthylester siedet bei 225°.

Maleïnsäureanhydrid, $C_4H_2O_3$, durch Destilliren der Säure, leichter noch durch Wasserentziehung vermittelst Acetylchlorid. Smp. 53° (60°); Sdp. 202° bei 760 *mm*, 82° bei 14 *mm*. Unter Wasseraufnahme regenerirt es leicht Maleïnsäure; mit Brom verbindet es sich bei 100° zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid.

Fumarsäure, $C_4H_4O_4$, ist in freiem Zustande in manchen Pflanzen enthalten; in Pilzen wurde sie 1810 von Braconnot aufgefunden; später auch in isländischem Moos, in Fumaria officinalis u. s. w. beobachtet. Aus der Aepfelsäure isolirte sie, neben der Maleïnsäure, Lassaigne 1819. Zur Darstellung erhitzt man Aepfelsäure etwa 2 Tage auf 150° und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser um.

Synthetisch wurde sie auf mehrfachen Wegen erhalten; zunächst aus zahlreichen, der Aepfelsäure analogen monosubstituirten Bernsteinsäuren, und mitunter auch aus disubstituirten, wie Dibrombernsteinsäuren; sodann mit Hilfe von CNK aus α β-Dichlorpropionsäureester, oder durch Kochen von malonsaurem Silber mit einer wässrigen Lösung von Dichloressigsäure (wobei als Zwischenproduct Acetenyltricarbonsäure $(CO_2H)_2 \cdot C : CH_2 \cdot CO_2H$ anzunehmen ist, die leicht CO_2 abspaltet); die Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure s. o. In einzelnen Fällen wurde sie auch als Spaltungsproduct complicirterer Kohlenstoffverbindungen beobachtet, wobei jedoch zuerst Maleïnsäure zu entstehen scheint.

Die Fumarsäure krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten rasch in kleinen Nadeln oder Blättchen aus; in absolutem Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Sie ist geruchlos und von stark saurem Geschmack. In optischer Hinsicht ist sie inactiv, wie auch die Maleïnsäure. Sie sublimirt oberhalb 200°, und liefert bei der Wasserabspaltung kein eigenes Anhydrid, sondern dasjenige der Maleïnsäure. Reductionsmittel führen sie in gewöhnliche Bernsteinsäure über; erhitzt man mit 1 Mol. Brom unter Zusatz von sehr wenig Wasser im Einschmelzrohr oder in Druckflaschen $^1/_2$ Stunde auf 100°, dann entsteht Dibrombernsteinsäure. Mit in Eisessig gelöster Salzsäure gibt sie (12 Stunden auf 100° erhitzt) Monochlor-, mit Bromwasserstoff Monobrombernsteinsäure. Durch andauerndes Erwärmen mit Salzsäure auf 100° geht die Fumarsäure partiell in inactive Aepfelsäure über; dieselbe Umwandlung erfolgt durch Erwärmen mit Natronlauge auf dieselbe Temperatur oder mit sehr viel Wasser auf 150°. Fumar- wie Maleïnsäureester geben beim Erhitzen mit Natriumalkoholaten alkylirte Oxybernsteinsäuren. Kaliumpermanganat oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur zu Traubensäure.

Die Fumarsäure ist eine starke, Acetate zersetzende Säure und gibt neutrale sowie saure Salze, von denen nur diejenigen der Alkalien in Wasser leicht löslich sind. Das Silbersalz, $C_4H_2O_4Ag_2$, durch doppelte Umsetzung ausgefällt, bleibt auch nach längerer Zeit amorph, während maleïnsaures Silber bald krystallinisch wird. Fumarsäuredimethylester, $C_4H_2O_4(CH_3)_2$, durch Einleiten von ClH in die methylalkoholische Lösung von Maleïnsäure oder Fumarsäure; Prismen, Smp. 102°, Sdp. 192°. Diäthylester, bei 218·5° siedende Flüssigkeit; gibt mit Br_2 Dibrombernsteinsäureester, $C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$, Smp. 59°.

Fumarylchlorid, $C_4H_2O_2Cl_2$. Obwohl die Fumarsäure kein Anhydrid zu bilden vermag, geht sie doch mit PCl_5 in ein ihr entsprechendes Chlorid über, eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die unter 14 *mm* bei 60° siedet und sich mit Brom zu Dibromsuccinylchlorid, $C_4H_2Br_2O_2Cl_2$, einer farblosen, nur im Vacuum destillirbaren Flüssigkeit verbindet.

Constitution der Maleïnsäure und Fumarsäure.

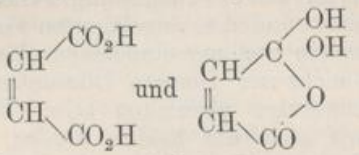
Seit Liebig 1838 in seiner Abhandlung „über die Constitution der organischen Säuren“ von der Maleïn- und Fumarsäure bemerkte: „Wenn man .... beide Säuren als vollkommen gleich zusammengesetzt annimmt, so hat man auch nicht den entferntesten Anhaltspunkt, um die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften zu erklären, eine Verschiedenheit, die ohne den geringsten Zweifel in ihrer Constitution gesucht werden muss“ — hat man zahlreiche Versuche gemacht, diese letztere in Uebereinstimmung mit den jeweilen herrschenden theoretischen Ansichten zu bringen. Die von dem genannten Forscher für möglich gehaltene Polymerie der zwei Säuren ist nach späteren Versuchen als unwahrschienlich zu betrachten. Die Bildung beider Säuren aus derselben Aepfelsäure und ihr leichter Uebergang in gewöhnliche Bernsteinsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ gestatten nicht, eine der beiden Säuren von dieser, die andere dagegen von der Aethylidenbernsteinsäure abzuleiten, entsprechend den Formeln:

$$CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO_2H \text{ und } CH_2 : C\begin{matrix}\cdot CO_2H \\ \cdot CO_2H\end{matrix};$$

zudem ist die der zweiten Formel entsprechende Methylenmalonsäure wenigstens in Form ihres Aethylesters neuerdings synthetisch dargestellt worden (s. u.). Die beiden Formeln

$$CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO_2H \text{ und } CO_2H \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot CO_2H$$

würden erklären, warum Anlagerung von H_2, HCl etc. zu identischen, eine solche von Brom dagegen zu verschiedenen Additionsproducten führt, und auch die Umlagerung von Maleïnsäure (2. Formel) in Fumarsäure durch eine ja häufig erfolgende Wasserstoffwanderung deuten; allein die Annahme eines zweiwerthigen Kohlenstoffatoms in einer so stabilen Verbindung, wie es Maleïnsäureanhydrid ist, stösst auf Bedenken und lässt sich kaum durch weitere Thatsachen bestätigen. — Mit den wichtigsten bekannten Thatsachen lassen sich anscheinend auch die beiden nachfolgenden Formeln (die sich noch ganz auf dem Boden der älteren Structurlehre befinden), in Uebereinstimmung bringen, die indessen einer genügenden experimentellen Begründung, oder eventuell der Widerlegung noch ermangeln; die Fumarsäure wird hiernach in üblicher Weise formulirt, die Maleïnsäure erscheint dagegen als ein „γ-Dioxylacton“ (B. **20**, 1388 u. a. a. O.):



Der Erklärung dieser Isomeriefrage kann man aber auch die von Le Bel und van't Hoff ausgearbeitete Lehre vom tetraëdrischen Kohlenstoffatom (s. u.) zu Grunde legen. Während man die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome durch die Berührung zweier Tetraeder in einem Eckpunkt, unter Rotation der Tetraeder in demselben oder in entgegengesetztem Sinne um eine gemeinschaftliche Axe, darstellen kann, berühren sich die beiden Tetraeder bei doppelter gegenseitiger Bindung in zwei Eckpunkten (mithin auch in der Kante, welche diese beiden Ecken verbindet, (s. Fig. 19) und können daher nicht mehr, wie im ersteren Falle, in entgegengesetztem Sinne beliebig rotiren; die vier freigebliebenen Ecken (Valenzen) der beiden Tetraeder befinden sich in Folge dessen zu einander in derselben stabilen Lage, solange die Doppelbindung der beiden Tetraeder nicht mindestens vorübergehend aufgehoben wird. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich zwei Möglichkeiten der Anordnung in Bezug auf die sättigenden Gruppen, welche zwei nach der älteren Auffassung structuridentischen Isomeren entsprechen, und ebenso deutlich wie an zwei Tetraedern auch an Structurformeln wiedergegeben werden können, welche die „Configuration“ der sättigenden

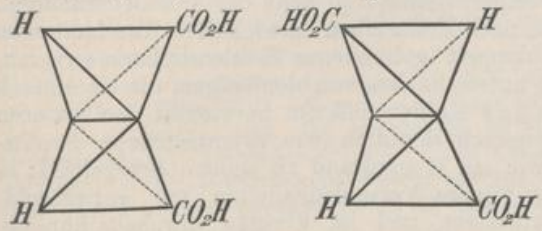
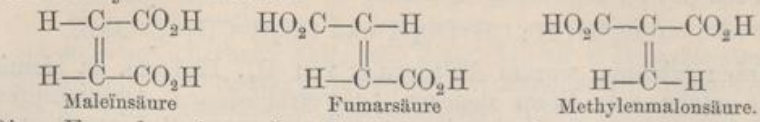


Fig. 19.

Radicale anzeigen und demnach räumlich aufzufassen sind. Eine dritte Configuration entspricht der von der Aethylidenbernsteinsäure abgeleiteten Methylenmalonsäure:



Maleïnsäure Fumarsäure Methylenmalonsäure.

Diese Formeln zeigen, dass die Maleïnsäure ein Anhydrid zu bilden vermag, während die Fumarsäure wegen der Entfernung ihrer Carboxylgruppen hierzu nicht im Stande ist. (Man vgl. jedoch d. hydroaromat. Verb.).

Befinden sich bei derartigen Configurationen die gleichartigen, sättigenden Radicale auf derselben Seite des Kohlenstoffatompaars (wie es für die Maleïnsäure angenommen werden kann), dann bezeichnet man ihre Lagerung als eine plansymmetrische oder durch die Vorsilbe „cis"; befinden sie sich dagegen auf verschiedenen Seiten (wie man für die Fumarsäure vorschlägt), se nennt man die Lagerung eine centrisch- oder axialsymmetrische (oder durch die Vorsilbe „trans"); die nach derselben Seite liegenden Stellen nennt man auch correspondirende.

Erfolgt Addition an solche „ungesättigte Substanzen," so wird die doppelte Bindung gelöst und die angelagerten Gruppen müssen daher zunächst correspondirende Stellung einnehmen. Es würden hiernach aus den obigen Formeln nicht nur isomere Dibrombernsteinsäuren, sondern auch isomere Bernsteinsäuren abzuleiten sein. Durch die Lösung der Doppelbindung können aber die beiden vorher festgelegten Tetraeder wiederum in beliebigem, auch entgegengesetztem Sinne um ihre Axe rotiren, weshalb (nach van't Hoff) eine Isomerie von Bernsteinsäuren nicht möglich ist, indem dieselben kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr (wie das bei den Dibrombernsteinsäuren noch der Fall ist) enthalten.

Die Isomerieen, welche nach den soeben entwickelten Anschauungen durch das Vorhandensein doppelt gebundener Kohlenstoffatome veranlasst werden, sind wohl zu unterscheiden von denjenigen, die ein einfach gebundenes asymmetrisches Kohlenstoffatom hervorruft. Im letzteren Falle verhalten sich die Isomeren räumlich wie asymmetrische Rechts- oder Linkstetraeder, oder wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild; in chemischer Hinsicht daher feinere Verschiedenheiten nur aufweisend, solange die Asymmetrie fortbesteht, und im übrigen durchaus ähnlich, äussern sich derartige Isomerien vorzugsweise in den physikalischen Eigenschaften der Molecüle. Im ersteren Falle ist dagegen der Unterschied, der durch abweichende Configuration des Molecüls für Isomere eintritt, oft ein sehr beträchtlicher; man findet innerhalb der verschiedenen isomeren Molecüle nicht mehr wie im ersten Falle, denselben Gleichgewichtszustand der sättigenden Atome oder Atomgruppen, und solche grösseren Unterschiede zeigen sich in einem entsprechend stark abweichenden Verhalten der Molecüle. Einen Beleg hierfür bietet der Vergleich der leicht löslichen und sehr unbeständigen Maleïnsäure mit der schwer löslichen und beständigen Fumarsäure.

Nimmt man die Formeln nach Le Bel und van't Hoff für Maleïnsäure und Fumarsäure an, so besteht die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure in einem einfachen Platzwechsel des Wasserstoffatoms

mit einer Carboxylgruppe. Eine einfache und elegante Anschauungsweise des Mechanismus, nach welchem dieser Vorgang sich vollziehen kann, rührt von J. Wislicenus her. Hiernach kann auch für einwerthig gebundene Tetraeder eine bestimmte Einstellung der Configuration stattfinden, in Folge der gegenwärtigen Anziehung von Gruppen, die nach den jetzigen Ansichten nicht direct mit einander durch Valenzen gebunden sind; dabei werden sich gleichartige Gruppen abstossen, ungleichartige aber anziehen und deshalb die axialsymmetrischen Configurationen die grössere Bildungstendenz haben. Für den Uebergang der Maleïn- in Fumarsäure wird nun hypothetisch die Bildung von monosubstituirter Bernsteinsäuren als Zwischenphase angenommen; nachdem diese (was auch die Bernsteinsäure, selbst thut, die daher nur in einer Phase existiren kann) sich alsbald in die „bevorzugtere axialsymmetrische" Configuration eingestellt haben, spalten sie die intermediär angelagerten Elemente wieder ab und gehen in die gleichfalls axialsymmetrische Fumarsäure über.

Die Isomerie der Maleïn- und Fumarsäure steht keineswegs isolirt da, vielmehr finden sich ähnliche Verhältnisse, namentlich was die Umlagerung des einen Isomeren in das andere anbetrifft, auch bei zahlreichen anderen Substanzen mit doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome, beispielsweise den Crotonsäuren, Zimmtsäuren und Cumarsäuren; man vergl. auch die Hydrophtalsäuren etc. Auf diese und andere Fälle hat man die vorstehend erörterten räumlichen Anschauungen anzuwenden versucht, wobei man jedoch im Einzelfalle bisweilen auf Schwierigkeiten stösst, die sich vor der Hand schwer beseitigen lassen. Man kehrt daher in allen diesen Fällen oft auch noch zu der Discussion abweichender Structurformeln zurück, während andererseits das asymmetrische Kohlenstoffatom und seine Theorie für optisch active Substanzen (vergl. den Abschnitt hierüber, sowie Kohlenhydrate) immer unentbehrlicher wird.

Substitutionsproducte der Maleïn- und Fumarsäure:

Monobrommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$, Smp. 128°, und die isomere Monobromfumarsäure, Smp. 178°, entsprechen in ihrem Gesammtverhalten den Säuren, nach welchen sie benannt sind. Die erstere geht bei Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure theils in Dibrombernsteinsäure, theils in Bromfumarsäure über. Beide Isomeren zerfallen bei der Destillation in Wasser und das bei 212° überdestillirende flüssige Monobrommaleïnsäureanhydrid, C_4HBrO_3, welches unter Wasseraufnahme Monobrommaleïnsäure regenerirt.

Weniger genau kennt man die beiden monochlorsubstituirten Säuren; eine derselben entsteht durch Einwirkung von Wasser auf das Reactionsproduct von Weinsäure und 4 PCl_5; auch die Dichlorbernsteinsäuren spalten leicht ClH ab.

Brenzschleimsäure gibt mit Bromwasser die sogenannte Mucobromsäure $CO_2H \cdot C_3Br_2 \cdot COH$, glänzende Blättchen, Smp. 120°. Weitere Oxydation führt diesen Halbaldehyd in Dibrommaleïnsäure, $C_2Br_2(CO_2H)_2$, Smp. ca. 125° über, die ein bei 115° schmelzendes Anhydrid bildet. — Desgleichen kennt man eine Mucochlorsäure, Smp. 125°. Dichlormaleïnsäure, $C_2Cl_2(CO_2H)_2$, bildet zerfliessliche Krystalle, die beim Erhitzen Anhydrid, $C_2Cl_2 \cdot (CO)_2O$, Smp. 120° liefern.

Methylenmalonsäureäthylester, $CH_2 : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, der Ester der noch nicht in freiem Zustande erhaltenen, mit Maleïn- und Fumarsäure isomeren Methylenmalonsäure entsteht bei Einwirkung von 1 Mol. Methylenjodid auf 1 Mol. Malonsäureäthylester in Gegenwart von 2 Mol. Natriumäthylat (B. **22**, 3294; **23**, R. 194.). Im Vacuum destillirbares Oel, geht beim Stehen in eine polymere (bimere) Modification, Smp. 156°, über. Verseifen

des Esters mit alkoholischem Kali liefert durch Anlagerung von Alkohol, wie es scheint β-Aethoxylisobernsteinsäure, $CH_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$, deren Ester auch schon bei der Darstellung des Methylenmalonsäureesters gebildet wird.

Säuren $C_5H_6O_4$. Man kennt mindestens 5 zweibasische Säuren dieser Formel, ausschliesslich der vom Trimethylenring abgeleiteten Trimethylendicarbonsäuren (s. d.). Zunächst die durch Malonestersynthese gewonnenen: Glutaconsäure und Aethylidenmalonsäure. Schon seit geraumer Zeit kennt man dann die aus Anhydriden, die bei der Destillation der Citronensäure übergehen, darstellbaren Isomeren Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure, die unter einander ähnliche Beziehungen haben wie Malein- und Fumarsäure, deren Constitution aber gleichfalls noch nicht völlig aufgeklärt ist.

Glutaconsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Aus 2 Mol. Dinatriummalonester und Chloroform entsteht die Natriumverbindung des Dicarboxyglutaconsäureesters:

$$2\,\begin{matrix}CO_2(C_2H_5)\\ |\\ CNaH\\ |\\ CO_2(C_2H_5)\end{matrix} + 2C_2H_5 \cdot ONa + CHCl_3 = \begin{matrix}CO_2(C_2H_5)CO_2(C_2H_5)\\ |\\ CNa \cdot CH : C\\ |\\ \cdot CO_2(C_2H_5)CO_2(C_2H_5)\end{matrix} + 3\,NaCl + 2\,C_2H_6O.$$

Der freie Ester zerfällt beim Kochen mit Säuren unter Aufnahme von $4\,H_2O$ in: $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H + 2\,CO_2 + 4\,C_2H_6O$. Cumalinsäure zerfällt beim Kochen mit conc. Barytwasser in Glutaconsäure und Ameisensäure. Glutaconsäure entsteht aus β-Oxyglutarsäure bei der Destillation (im Vacuum), und ebenso in Form ihres Dimethylesters aus Pyrazolin —1,2— Dicarbonsäuredimethylester. Die Glutaconsäure bildet eine in Prismen krystallisirende Masse, Smp. 138°; Natriumamalgam reducirt zu Glutarsäure $C_5H_8O_4$.

Glutaconsäureanhydrid, $\overline{CO \cdot C_3H_4 \cdot CO \cdot O}$, Smp. 87°, bildet sich aus der Säure mit grosser Leichtigkeit, weshalb letztere als cis-Glutaconsäure

$$CO_2H—\underset{H}{CH_2}>C = C<\underset{H}{CO_2H}$$

aufzufassen ist (B. **27**, 881).

Aethylidenmalonsäure, $CH_3 \cdot CH : C(CO_2H)_2$. Der Aethylester wird durch Condensation von Aldehyd mit Malonsäureester gebildet. Campherartig riechendes Oel, Sdp. ca. 118° bei 17 *mm*. Verseifung gibt Oxyäthylmalonsäure $C_5H_8O_5$, Malonsäure und Aldehyd.

Die drei Isomeren Citra-, Ita- und Mesaconsäure sind zweibasisch und leiten sich theoretisch von der gewöhnlichen Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure) ab, in die sie mit nascirendem Wasserstoff übergehen; durch Anlagerung von Chlor oder Brom entstehen dagegen isomere disubstituirte Brenzweinsäuren.

Citraconsäure (Methylmaleïnsäure). Das Anhydrid entsteht neben Itaconsäureanhydrid bei der Destillation der Citronensäure (s. d.) und löst sich in Wasser allmählich zu Citraconsäure auf. Dieselbe krystallisirt in glänzenden aber zerfliesslichen monoclinen Säulen, Smp. 80°, und zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Mit Wasser auf 120° erhitzt, geht sie in Itaconsäure über.

Citraconsäureanhydrid, (Smp. 7°), die im stark luftverdünnsetzt, bei gewöhnlichem Druck dageunter langsamer Umwandlung in siedet.

$$\begin{matrix}CH—CO\\ \|\qquad >O\\ C — CO\\ |\\ CH_3\end{matrix}$$

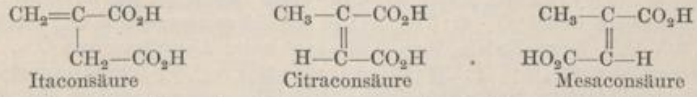
farblose Flüssigkeit
ten Raume unzergen bei 213—214°
Xeronsäureanhydrid

Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure), wird dargestellt, indem man Citraconsäureanhydrid mit Wasser unter Druck auf 150° erhitzt. Sie krystallisirt in rhombischen Pyramiden, die bei 162° schmelzen, bei 10° löst sie sich in 17 Thln. Wasser. Bei der Destillation zerfällt sie in Citraconsäureanhydrid und Wasser.

Itaconsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\begin{matrix} \\ \\ — \\ \\ — \end{matrix}\begin{matrix} \\ \\ CO \\ \\ CO \end{matrix}\Big\rangle O$, kann nicht durch Destillation der Itaconsäure erhalten werden, da es beim Destilliren (unter gewöhnl. Druck) in Citraconsäureanhydrid übergeht. Es entsteht dagegen beim Erwärmen von Itaconsäure mit Acetylchlorid (B. 13, 1539), und krystallisirt aus Chloroform in wasserhellen rhombischen Krystallen, Smp. 68°. Im luftverdünnten Raume siedet es unzersetzt, unter 30 *mm* bei 139—140°.

Mesaconsäure (Methylfumarsäure), entsteht aus Citraconsäure durch intramoleculare Umlagerung bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder durch Belichtung einer mit sehr wenig Brom versetzten Citraconsäurelösung in reinem Aether und möglichst viel Chloroform; Citracon-, resp. Itaconsäure verwandeln sich auch beim Erhitzen ihrer conc. wässrigen Lösung theilweise in Mesaconsäure. Diese Säure krystallisirt aus Wasser, von dem sie bei 18° 37 Thle. zur Lösung braucht, in feinen Nadeln, schmilzt bei 202° und zerfällt bei 250° in Citraconsäureanhydrid und Wasser. — In Betreff der Ester der Mesaconsäure und ihrer Isomeren vgl. B. 14, 2785.

Was die Constitution der drei isomeren Brenzcitronensäuren anbelangt, so sind die Anschauungen ebenso wechselnde und unsichere gewesen, wie über die Malein- und Fumarsäure. Um die Reduction zu derselben Brenzweinsäure einerseits, die Bildung verschiedener dihalogensubstituirter Brenzweinsäuren andererseits, sowie die Umlagerungen zu erklären, erscheinen auch räumlich gedachte Formeln (mit der Annahme räumlicher Isomerie bei gleicher Structurformel für Citraconsäure und Mesaconsäure) nicht ungeeignet; man hätte hiernach:



Itaconsäure Citraconsäure Mesaconsäure

Ein anderer Vorschlag, der indessen nur wenige Anhänger hat, gibt der Mesaconsäure die Structurformel der Citraconsäure, und betrachtet dagegen diese letztere als ein Dioxylacton, der entsprechenden Formulirung der Fumar- und Maleinsäure gemäss.

Säuren $C_5H_8O_4$. Von dieser Zusammensetzung sind die weiter unten zu besprechenden Tetramethylendicarbonsäuren. Eine offene Kette nimmt man für den Kohlenwasserstoffrest C_4H_6 in mehreren Säuren von vorstehender Zusammensetzung an: △ βγ-Hydromuconsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$, Smp. 195°, die sich beim Kochen mit Natronlauge in die stabilere △ α β-Hydromuconsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, Sm. 168—169°, umlagert (B. 23, R. 231). — Allylmalonsäure, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, Smp. 103°, lagert sich bei Einwirkung von BrH in eine gesättigte Lactonsäure $CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot O)} \cdot CO_2H$ um. Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleinsäure), $CO_2H \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$, ist wie alle Dialkylmaleinsäuren nicht in freiem Zustande, sondern nur als Anhydrid (Smp. 96°; Sdp. 223°) oder in Form von Salzen oder Estern bekannt. Das Anhydrid erhält man durch Oxydation von Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure (neben Terebinsäure), synthetisch aus α-Dibrompropionsäure, $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$, mit Silberpulver u. s. w. — Methylcitraconsäure, Smp. 101°, und Methylitaconsäure, Smp. 166—167°, sind der Citra- und

Itaconsäure durchaus analog. Aethylmaleinsäure liefert ein bei 229° siedendes Anhydrid. Isopropylenmalonsäure, $(CH_3)_2CH:CH(CO_2H)_2$, Smp. 171°.

Säuren $C_7H_{10}O_4$. Einige Säuren von dieser Formel sind genauer untersucht worden, namentlich die Allylbernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH(C_3H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 93—94°. — Teraconsäure $CO_2H \cdot C[:C(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entsteht bei der trockenen Destillation der isomeren Terebinsäure und schmilzt bei 161—163° unter Anhydridbildung. Beim Kochen mit Natronlauge geht sie in die isomere Dimethylmiconsäure, Smp. 140°, über. Durch Erwärmen mit starken Mineralsäuren verwandelt sie sich in die isomere Terebinsäure. — Methyläthylmaleinsäure ist nur als ölförmiges Anhydrid, Sdp. 237°, bekannt. Ueber Homologe der Ita-, Citra- und Mesaconsäure s. B. **24**, 86.

Säure $C_8H_{12}O_4$. Xeronsäure (Diäthylmaleinsäure), $CO_2H \cdot C(C_2H_5):C(C_2H_5) \cdot CO_2H$, ist nur in Form von Salzen und als flüssiges Anhydrid bekannt, das sich bei der Destillation von Citronensäureanhydrid (und daher auch schon bei derjenigen der Citronensäure) bildet und bei 242° siedet (vgl. B. **23**, 3423; B. **28**, R. 57.)

Ungesättigte zweibasische Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

Acetylendicarbonsäure, $CO_2H \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$. (v. Baeyer.) Durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit der berechneten Menge von concentrirtem alkoholischem Kali; der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wird in wenig Wasser gelöst; mit verdünnter Schwefelsäure (bis zum Eintritt der Tropäolinreaction zugefügt) fällt C_4HO_4K; man gibt 40procentige Schwefelsäure im Ueberschuss zu und zieht mehrmals mit Aether aus. Die Säure gibt Krystalle $C_4H_2O_4 + 2H_2O$, die an der Luft verwittern, über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren und dann aus Aether in glänzenden Tafeln (Smp. 175°) krystallisiren.

Das saure Kaliumsalz, C_4HO_4K, ist in Wasser schwer löslich und zerfällt beim Erhitzen in propargylsaures Kali (S. 159) und CO_2. Dimethylester, Sdp. 195—198°. Diäthylester, Sdp. 145—148° unter 15 *mm* (B. **21**, R. 658).

Glutinsäure, $CO_2H \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Chlorglutaconsäure und alkoholischem Kali (B. **20**, 148). Feine Nadeln, Smp. 145—146° unter Abspaltung von CO_2.

Muconsäure, $CO_2H \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, aus $\triangle \beta\gamma$-Hydromuconsäurebromid (= $\beta\gamma$-Dibromadipinsäure) und alkoholischem Kali. Muconsäure zersetzt sich bei circa 250° ohne zu schmelzen; in 5000 Thl. Wasser löslich. Dichlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$, durch Einwirkung von Wasser aus dem Chlorid, das man aus Schleimsäure oder Zuckersäure und PCl_5 erhält; weisse Nadeln, in kaltem Wasser fast unlöslich und durch die Hitze zersetzlich.

Diallylmalonsäure, $(C_3H_5)_2C(CO_2H)_2$. Durch Malonestersynthese. Smp. 133°. Gibt ein Dilacton. Geht beim Erhitzen in Diallylessigsäure über.

Diacetylendicarbonsäure, $CO_2H \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$. Aus der Kupferverbindung des Propargylsäureesters durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung:

$$2[CO_2(C_2H_5) \cdot C \vdots C \cdot Cu] + 2O = CO_2(C_2H_5) \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CO_2(C_2H_5) + 2CuO.$$

Die durch ihre Eigenschaften und ihre Unbeständigkeit ausgezeichnete Säure (v. Baeyer, B. **18**, 678; 2269.) krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in rautenförmigen Tafeln, scheint im Vacuum getrocknet und vor Licht geschützt, längere Zeit beständig zu sein, färbt sich aber am Licht sofort dunkel rosaroth, bei 100° braun, und explodirt beim weiteren Erhitzen, etwa gegen 177°, sehr heftig mit

Knall und unter Abscheidung einer sehr voluminösen Kohle — das erste Beispiel einer bloss aus C, H und O bestehenden explosiven Substanz. Natriumamalgam reducirt zu Adipinsäure (resp. Propionsäure). Auch der Aethylester, ein angenehm riechendes Oel, ist nicht unzersetzt flüchtig.

Tetraacetylendicarbonsäure, $CO_2H \cdot C : C \cdot C : C \cdot C : C \cdot C : C \cdot CO_2H$. Saure Salze der Diacetylendicarbonsäure geben beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung Salze der Diacetylenmonocarbonsäure, aus deren Kupferverbindung man mit Ferricyankalium die vorstehende merkwürdige Substanz erhält (v. Baeyer, l. c.). Aus Aether krystallisirt Tetraacetylendicarbonsäure in schönen Nadeln, die ausserordentlich explosiv sind und am Licht nicht wie die Diacetylendicarbonsäure roth, sondern in wenigen Minuten schwarz werden. Reductionsmittel scheinen die Substanz in Sebacinsäure überzuführen.

Diketone.

Die Diketone, mit zwei beiderseits an Kohlenstoff gebundenen CO-gruppen, werden nach der Stellung dieser Gruppen als α- oder 1.2—, β- oder 1.3—, γ- oder 1.4— Ketone u. s. f. unterschieden; man kann sie auch (wie schon die Monoketone S. 161) als Ketosubstitutionsproducte der Paraffine betrachten; sehr bequem für ihre rationelle Bezeichnung ist manchmal auch die Angabe der in ihnen anzunehmenden, für sich allein nicht existenzfähige Säureradicale.

α-Diketone $R \cdot CO \cdot CO \cdot R^1$.

Diese Substanzen bilden gelbe, nicht erstarrende und unzersetzt siedende Oele von stechend süsslichem Geruch. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab. In ihren Reactionen verhalten sie sich meist wie Ketone und nur ausnahmsweise wie verdoppelte Säureradicale. Mit Orthophenylendiaminen geben sie Chinoxaline.

Diacetyl, αβ-Diketobutan, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Wird aus Nitrosomethylaceton durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (v. Pechmann 1887); ferner kann man es durch Destillation aus der Ketipinsäure (Oxaldiessigsäure) darstellen.

$$\underset{\text{Ketipinsäure}}{CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H} = \underset{\text{Diacetyl}}{CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3} + 2CO_2$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot CH_3 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 + H_2N \cdot OH.$$

Diacetyl bildet eine gelbe Flüssigkeit von chinonartigem Geruch. Sdp. 88°. Sein Dioxim $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CH_3$ schmilzt bei 234·5°; sein Osazon bei 245°. Halogensubstituirte Abkömmlinge des Diacetyls sind bekannt, z. B. Tetrachlordiacetyl, $CCl_2H \cdot CO \cdot CO \cdot CCl_2H$, aus Chloranilsäure mit ClO_3K und Salzsäure. Gelbe Tafeln. Smp. 84°.

Acetylpropionyl, αβ-Diketopentan, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Nitrosoäthylaceton. Sdp. 108°. In 15 Thln. Wasser von 15° löslich. Acetylbutyryl, αβ-Diketohexan, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Sdp. 128°. Acetylisobutyryl, secundäres αβ-Diketohexan, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Sdp. 116°. Ueber die Abkömmlinge dieser und höherer Diketone vgl. B. **22**, 2126.

β-Diketone $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$.

Substanzen mit der Atomgruppirung $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$, in welche Kategorie auch die oben besprochenen Ketoaldehyde (S. 182) gehören, besitzen durchgehends die Eigenschaften einer Säure, da ein Wasserstoffatom der CH_2-gruppe durch Metalle ersetzt werden kann. Die β-Diketone sind daher in Alkalien unter Salzbildung löslich, und geben auch Salze mit anderen Metallen, wie z. B. mit Kupfer.

Acetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, wurde von Combes (1887) aufgefunden, indem derselbe eine aus Acetylchlorid und Chloraluminium erhaltene Doppelverbindung $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CCl_2 \cdot OAlCl_2$ mit Wasser zersetzte. Man stellt es bequemer durch Condensation von Essigester mit Aceton (unter Vermittlung von Natriumäthylat, (B. **22**, 1009; **23**, R. 40) dar:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + HOC_2H_5.$$

Das Acetylaceton bildet eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 137°; in Wasser ist es löslich. Das Kupfersalz, $(C_5H_7O_2)_2$ Cu, bildet einen krystallinischen blauen Niederschlag.

Acetylmethyläthylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Farbloses bei 158° siedendes Oel.
Acetylmethylpropylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$. Farbloses Oel; Sdp. 175°.
Acetylmethylhexylketon $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$. Flüssigkeit; Sdp. 229°.

Ein **Triketon** von ähnlicher Zusammensetzung ist das Diacetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Krystallblätter, Smp. 49°. Reagirt meist als Diketonalkohol, seltener als Dioxyketon (B. **28**, 1818.).

Aldol des Diacetyls, $CH_3 \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, aus Diacetyl durch Kalilauge, Sdp. ca. 128° unter 18 *mm*, gibt mit Alkalien p-Xylochinon. (B. **28**, 1846.)

Ein **Tetraketon**, das gleichzeitig den beiden Classen der α- und der β-Diketone angehört, ist das Oxalyldiaceton (diacetylirtes Diacetyl), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus 1 Mol. Oxaläther und 2 Mol. Aceton mit 2 Mol. trocknem Natriumäthylat (B. **21**, 1142):

$$\begin{matrix} CO \cdot OC_2H_5 \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} HOC_2H_5 \\ HOC_2H_5 \end{matrix}$$

Das Oxalyldiaceton bildet eine weisse, prismatisch krystallinische Masse, Smp. 120—121°; in Alkohol, Aether und Chloroform löst es sich ziemlich leicht, schwieriger in Ligroin und kaltem Wasser.

Ein anderes Tetraketon ist das symmetrische Tetraacetyläthan, $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$, aus Natriumacetylaceton und Jod. Smp. 187°. (B. **26**, R. 887.)

γ-Diketone $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$.

Die γ-Diketone besitzen die Fähigkeit der Salzbildung nicht mehr, condensiren sich dagegen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin wie die anderen Diketone.

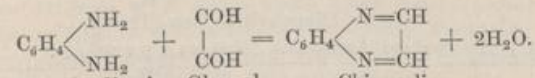
Acetonylaceton, αδ-Diketohexan, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Bildet sich aus der Pyrotritarsäure beim Erhitzen mit Wasser:

$$CH_3 \cdot C : CH \cdot C(CO_2H) \cdot C \cdot CH_3 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2.$$
$$\underline{\qquad\qquad O \qquad\qquad}$$

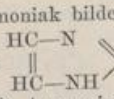
Ebenso aus Acetonylessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, bei 160°. Acetonylaceton bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmen Geruch, die unzersetzt bei 194° siedet; mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, löst sich dagegen nicht in concentrirter Kalilauge. Dioxim Smp. 136°. Diphenylhydrazon Smp. 120°.

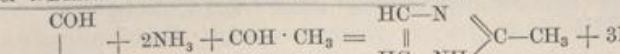
Von Interesse sind die Condensationen der Diketone unter Ringschliessung und Bildung heterocyklischer Körper.

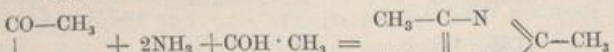
Mit Orthodiaminen, wie o-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$, condensiren sich die Orthodiketone, und überhaupt sämmtliche Substanzen mit der Gruppe $\cdot CO \cdot CO \cdot$ zu Chinoxalinen.



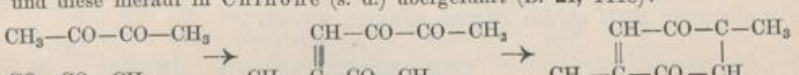
o-Phenylendiamin Glyoxal Chinoxalin.

Mit wässrigem Ammoniak bildet Glyoxal neben Glycosin und Ameisensäure das Glyoxalin $C_3H_4N_2$ =  ; alkylirte Glyoxaline entstehen aus Glyoxal oder α-Diketonen mit Ammoniak und Aldehyden:



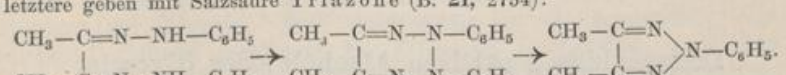


Durch Alkalien werden die α-Diketone unter Wasseraustritt zuerst in „Chinogene" und diese hierauf in Chinone (s. d.) übergeführt (B. **21**, 1418):



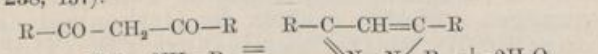
Diacetyl (2 Mol.) Dimethylchinogen. p-Xylochinon.

Die „Osazone" der α-Diketone liefern bei vorsichtiger Oxydation Osotetrazone und letztere geben mit Salzsäure Triazone (B. **21**, 2754):

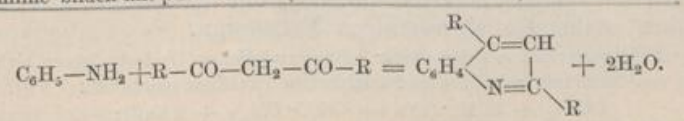


Diacetylosazon Smp. 245°. Diacetylosotetrazon Smp. 169°. Dimethylphenylosotriazon Smp. 35°.

Die β-Diketone condensiren sich mit Phenylhydrazinen zu Pyrazolen (B. **16**, 2597; A. **238**, 137):

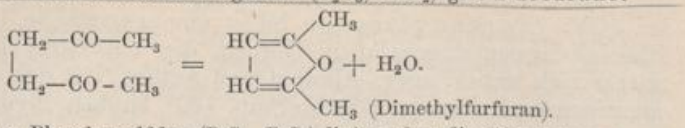


Aniline bilden mit β-Diketonen (zuerst Anilide und dann) Chinoline (B. **20**, 1772):

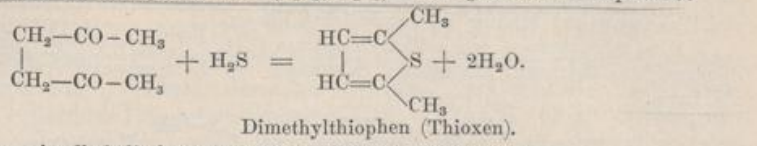


Von den γ-Diketonen, sowie von anderen Substanzen, welche die γ-Diketogruppe $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ enthalten, gelangt man leicht zu Derivaten des Furfurans, Thiophens oder Pyrrols:

Destillation mit wasserentziehenden Agentien (P_2O_5, $ZnCl_2$) gibt Furfurane:

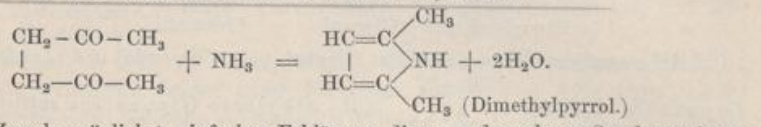


Einwirkung von Phosphorsulfiden (P_2S_3, P_2S_5) liefert glatt die Thiophene:

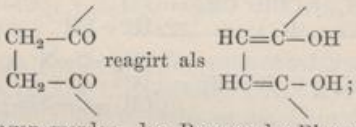


Dimethylthiophen (Thioxen).

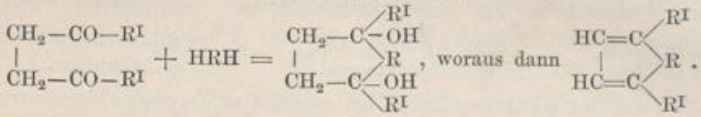
Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak führt zu Pyrrolen:



Zum Zweck möglichst einfacher Erklärung dieser und analoger Synthesen kann man annehmen, es gehe die Diketongruppe bei der Reaction in eine pseudomere Form über (S. 188):



es ist aber auch vorgeschlagen worden, den Process der Ringschliessung in diesen Fällen als in zwei Phasen verlaufend anzusehen, indem sich zunächst HOH, HSH, H(NH)H oder allgemein HRH an das Diketon anlagern würden:



Dreiwerthige gesättigte Alkohole oder Glycerine.
$C_nH_{2n+2}O_3 = C_nH_{2n-1}(OH)_3$.

Als „dreiwerthige Verbindungen" kann man schon einige Hydrate von Fettsäuren betrachten, die für sich, obwohl mitunter von bestimmten Eigenschaften, nur wenig beständig sind, aber esterartige Verbindungen zu bilden vermögen. Hierher gehören die Orthoameisensäure, $CH_2O_2 + H_2O$ oder $CH(OH)_3$, die Orthoessigsäure, $CH_3 \cdot CO_2H + H_2O$ oder $CH_3 \cdot C(OH)_3$ (S. 135) u. s. f. Beständig sind diese Körper, wie gesagt, nicht — sondern nur die zu ihnen im Verhältniss von inneren „Anhydriden" stehenden einwerthigen Fettsäuren.

Die gut charakterisirten Ester dieser sehr zersetzlichen Hydrate lassen sich durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf trichlorirte Paraffine gewinnen:

$$CHCl_3 + 3CH_3 \cdot ONa = CH(O \cdot CH_3)_3 + 3NaCl;$$

einfache wie auch gemischte Ester entstehen aus Formimidoäthern mit Alkoholen:

$$CH(O \cdot C_2H_5)(NH \cdot HCl) + 2CH_3 \cdot OH = CH(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CH_3)_2 + NH_4Cl.$$

Orthoameisensäuremethylester, $CH(O \cdot CH_3)_3$. Bei 101° siedende Flüssigkeit. $D_{23} = 0{\cdot}974$. Orthoameisensäureäthylester, $CH(O \cdot C_2H_5)_3$. Bei 145° siedende

Flüssigkeit. D = 0·869. Orthoessigsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$. Bei 142° siedende Flüssigkeit. $D_{22} = 0·94$.

Mit demselben Rechte, womit die obenstehenden Hydrate der Fettsäuren als dreiwerthige Substanzen aufgefasst werden dürfen, kann man aber auch die Hydrate mancher Aldehyde und Ketone als „zweiwerthig" fungirende Körper ansprechen, beispielsweise das Chloralhydrat als $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$ (S. 123). Auch von diesen Verbindungen gilt indessen was oben für die Hydrate der Fettsäuren bemerkt wurde: in freiem Zustande sind sie entweder sehr unbeständig oder überhaupt nicht bekannt, indem sie oft schon im Augenblick des Entstehens unter Wasserabspaltung in die zugehörigen Aldehyde oder Ketone übergehen (S. 116). Wohl aber kennt man auch hier die Aether und Ester, welche den für sich nicht existenzfähigen „zweiwerthigen Alkoholen" $CH_2(OH)_2$, $CH_3 \cdot CH(OH)_2$, etc. entsprechen. Die Aldehyde z. B. bilden häufig durch directe Aufnahme von Alkoholen oder von Säureanhydriden (S. 119) Aether- und Esterabkömmlinge der vorstehenden hypothetischen zweiwerthigen Alkohole, wodurch Substanzen, wie das früher bereits besprochene Methylal (S. 120) und Acetal (S. 122) entstehen.

Der genetische Zusammenhang zwischen derartigen ein- und mehrwerthigen Substanzen ergibt sich aus der Tabelle S. 116. Zugleich ersieht man aber auch aus alledem, dass eine so strenge Scheidung zwischen verschiedenwerthigen Verbindungen, wie sie für rein systematische Ziele nützlich und grossentheils auch mit Bequemlichkeit durchführbar ist, in Wirklichkeit nicht immer existirt, indem diese Körper vielfach zu einander im vorerwähnten Verhältnisse von Anhydriden und Hydraten stehen, und daher mit Leichtigkeit in einander übergehen.

Aus der Neigung der dihydroxylirten Substanzen, in denen die beiden Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, unter Wasserverlust in Aldehyde oder Ketone überzugehen, erklärt es sich, dass wie der einfachste Glycol $C_2H_4(OH)_2$ ist (vergl. S. 169), auch die Reihe der dreiwerthigen Alkohole mit dem Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, anfängt. Im Hinblick auf diese wichtigste Verbindung der ganzen Reihe pflegt man auch die übrigen Homologen als „Glycerine" zu bezeichnen.

Die künstlichen Bildungsweisen der Glycerine entsprechen ganz denjenigen der Glycole. Wie diese lassen sie sich namentlich aus substituirten Paraffinen gewinnen, das Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, z. B. aus Trichlorpropan, $C_3H_5Cl_3$, oder Tribrompropan, $C_3H_5Br_3$. Entsprechend der Entstehung von Glycolen durch Oxydation der Olefine, C_nH_{2n}, erhält man Glycerine durch Oxydation der ungesättigten Alkohole (monohydroxylirten Olefine) $C_nH_{2n}O$ mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung; so liefert z. B. Allylalkohol gewöhnliches Glycerin:

$$CH_2:CH \cdot CH_2(OH) + O + H_2O = CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH).$$

Glycerin, $C_3H_8O_3$. Die vollständige Synthese des Glycerins wird ausgeführt, indem man z. B. synthetisch dargestelltes Aceton successive in Isopropylalkohol, Isopropyljodid, Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$ (durch Chlorirung des Jodids oder des zuerst aus diesem erhältlichen Propylens) überführt und letzteres durch Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160° in Glycerin umwandelt:

$$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl + 3H_2O = CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH) + 3ClH.$$

Auch die Oxydation des Allylalkohols (s. o.) kann als Synthese aufgefasst werden.

Da sich bei der geistigen Gährung des Zuckers stets etwas Glycerin bildet: $C_6H_{12}O_6 + 2H_2 = 2C_3H_8O_3$, enthalten die so entstandenen alkoholischen Flüssigkeiten immer diese Substanz.

Zur technischen Gewinnung des Glycerins dienen jedoch lediglich die Fette, in denen es in Form von Fettsäureestern enthalten ist (S. 129). Es bildet sich stets als Nebenproduct der Kalk- oder Wasserverseifung und wird gereinigt, indem man es auf ca. 195° erwärmt und überhitzten Wasserdampf einleitet, wodurch es überdestillirt. Um es vollkommen rein zu erhalten, rectificirt man es im stark luftverdünnten Raume.

Zuerst beobachtete Scheele 1779 das Glycerin bei Verseifung des Olivenöls; Chevreul klärte um 1820 die Natur der Fette und den Verseifungsprocess auf, und machte bereits auf die alkoholartige Natur der von ihm Glycerin genannten Substanz aufmerksam. Die Formel des Glycerins erkannte Pelouze 1836, die Ansichten über seine Constitution als dreiwerthiger Alkohol beruhen auf den Arbeiten von Friedel 1853 und Wurtz 1855.

Das Glycerin bildet gewöhnlich einen dickflüssigen Syrup von süssem Geschmack (daher der Name „Oelsüss“ oder „Glycerin“). In der Kälte erstarrt es langsam zu kandis-zuckerähnlichen Krystallen vom Smp. 22°; die Krystallbildung ist jedoch eine schwierige und unsichere. Unter gew. Druck siedet es nicht völlig ohne Zersetzung bei 290°, unter 12 *mm* bei 170°. Bei 15° hat es das specifische Gewicht 1·265. Es ist hygroskopisch und mit Wasser und Alkohol mischbar; in Aether löst es sich dagegen nicht.

Man verwendet das Glycerin namentlich für die Fabrication des Nitroglycerins sowie als nicht eintrocknenden Zusatz zu Druckfarben, für Copirtinte, die Masse der Buchdruckwalzen etc. Ferner als Zusatz zu Conserven, Getränken, Salben, Seifen.

Die rasche Destillation des Glycerins für sich oder mit wasserentziehenden Agentien liefert Acroleïn. Oxydation gibt je nach Umständen Glycerinaldehyd, $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot COH$, neben Dioxyaceton, $CH_2(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH)$; weiter Glycerinsäure und Tartronsäure; schliesslich zerfällt das Molecül. Jodphosphor oder Jodwasserstoff wandeln das Glycerin in Allyljodid und Isopropyljodid um (S. 96). Gährung mit Spaltpilzen liefert verschiedenartige Producte, darunter Butylalkohol und Capronsäure.

Glycerin löst Alkalien, Erdalkalien oder Bleioxyd unter Bildung von Glyceraten; gewöhnlich werden nur 2 von den 3 typischen Wasserstoffatomen durch Metall ersetzt: $C_3H_6O_3Na_2$, krystallinisch und hygroskopisch; $C_3H_6O_3Ca$, Krystallmehl; $C_3H_6O_3Pb$, Nadeln; etc. Durch Wasser werden alle diese Glycerate zerlegt.

Man kennt Aether des Glycerins, in denen ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.: Aethylin, $C_3H_7O_3(C_2H_5)$, Sdp. 225°; Diaethylin, $C_3H_6O_3(C_2H_5)_2$, Sdp. 191°; Triaethylin, $C_3H_5O_3(C_2H_5)_3$, Sdp. 185°, in Wasser unlöslich.

Als dreiwerthiger Alkohol liefert das Glycerin mit organischen und anorganischen Säuren die verschiedenartigsten Ester: mit Fettsäuren die Fette, mit Chlorwasserstoff die Chlorhydrine, mit Salpetersäure das Nitroglycerin, mit Schwefelsäure die Glycerinschwefelsäure, mit Phosphorsäure die Glycerinphosphorsäure. Die drei letztgenannten Verbindungen werden erst weiter unten besprochen werden.

Die natürlich vorkommenden Fettsäureglycerinester oder **Glyceride**, die eigentlichen Fette, (vergl. S. 129) lassen sich wie die übrigen Säure-

ester des Glycerins künstlich darstellen; indem man Glycerin mit der betreffenden Fettsäure auf mehr oder weniger hohe Temperaturen erhitzt, bekommt man die Mono-, Di- oder Triglyceride; für die Benennung derselben hängt man der Stammsilbe der Säure ein „in“ an.

Monoformin, $C_3H_5(OH)_2(O{\cdot}CHO)$, beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin; im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirendes Oel.

Monacetin, $C_3H_5(OH)_2(O{\cdot}C_2H_3O)$, Diacetin, $C_3H_5(OH)(O{\cdot}C_2H_3O)_2$, Sdp. 280°, Triacetin, $C_3H_5(O{\cdot}C_2H_3O)_3$, Sdp. 268°, entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig als wasserlösliche Flüssigkeiten; nur ausnahmsweise finden sich kleine Mengen Triacetin in Fetten.

Tributyrin, $C_3H_5(O{\cdot}C_4H_7O)_3$, neben höheren Triglyceriden in der Kuhbutter auftretend. Die höheren Triglyceride scheinen durchwegs Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl zu enthalten.

Trilaurin, $C_3H_5(O{\cdot}C_{12}H_{23}O)_3$, Smp. 45°. Trimyristin, $C_3H_5(O{\cdot}C_{14}H_{27}O)_3$, Smp. 55°. Tripalmitin, $C_3H_5(O{\cdot}C_{16}H_{31}O)_3$, Smp. 63°. Tristearin, $C_3H_5(O{\cdot}C_{18}H_{35}O)_3$, Smp. 71°. Diese Körper bilden die häufigsten Bestandtheile der festen thierischen oder pflanzlichen Fette. In Aether sind sie leicht löslich und lassen sich daraus krystallisiren. In Alkohol lösen sie sich dagegen selbst in der Siedehitze nur äusserst schwierig. Durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt und ist daher schwer bestimmbar.

Den Hauptbestandtheil vieler flüssiger oder halbflüssiger Fette bildet das Trioleïn, $C_3H_5(O{\cdot}C_{18}H_{33}O)_3$, das Triglycerid der Oelsäure, ein in Alkohol wenig, in Aether leicht lösliches Oel, das bei — 6° erstarrt. Salpetrige Säure wandelt in das isomere Elaïdin, Smp. 36°, um.

Ueber Triglyceride aromatischer Säuren vergl. man B. **24**, 779.

Werden Hydroxylgruppen des Glycerins successive durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt, so entstehen Chlor-, Brom- oder Jodhydrine.

α-Monochlorhydrin, $CH_2(OH){\cdot}CH(OH){\cdot}CH_2Cl$, aus Epichlorhydrin (s. u.) und Wasser oder aus Glycerin und ClH bei 100°: man sättigt mit dem Gas, erhitzt im Autoclav und rectificirt im Vacuum. Sdp. 139° bei 18 *mm*.

β-Monochlorhydrin, $CH_2(OH){\cdot}CHCl{\cdot}CH_2(OH)$, neben dem vorigen entstehend. Sdp. 146° (18 *mm*).

α-Dichlorhydrin, $CH_2Cl{\cdot}CH(OH){\cdot}CH_2Cl$. Aus Epichlorhydrin und rauchender Salzsäure, weniger rein durch Sättigen gleicher Volume Eisessig und Glycerin mit ClH bei 100° und Fractioniren. Oel. Sdp. 176°. Bei gewöhnlicher Temperatur in 9 Vol. Wasser löslich. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Dichloraceton.

β-Dichlorhydrin $CH_2Cl{\cdot}CHCl{\cdot}CH_2(OH)$, aus Allylalkohol und Chlor in der Kälte. Sdp. 183°.

Trichlorhydrin, $CH_2Cl{\cdot}CHCl{\cdot}CH_2Cl$, in Wasser kaum lösliches Oel; aus Dichlorhydrin und PCl_5. Sdp. 158°. Auch synthetisch darstellbar und mit überhitztem Wasser wieder Glycerin bildend (S. 215).

Das α-Monobromhydrin, $CH_2(OH){\cdot}CH(OH){\cdot}CH_2Br$, siedet unter 10 *mm* bei ca. 180°. — α-Dibromhydrin, $CH_2Br{\cdot}CH(OH){\cdot}CH_2Br$, siedet bei 219°. Das Tribromhydrin, $CH_2Br{\cdot}CHBr{\cdot}CH_2Br$, bildet eine durch Wasser langsam zersetzbare an der Luft rauchende Substanz. Smp. 17°. Sdp. 221°. Die Jodhydrine sind nur wenig bekannt.

Durch die Stärke ihrer Explosionswirkung ausgezeichnet erscheinen die meisten Salpetersäureester, von denen jedoch nur das „Nitroglycerin“ und die „Schiessbaumwolle“ (Trinitrocellulose) technische Bedeutung haben.

Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2(O \cdot PO_3H_2)$, aus Glycerin und Metaphosphorsäure oder beim Erwärmen von Lecithin mit Barytwasser. Durch Wasser zersetzliche zweibasische Säure.

Als **Lecithine** bezeichnet man phosphorhaltige Glyceride, die in der Gehirnsubstanz, im Eidotter, der Galle, im Blut, aber auch in der Hefe und in Getreidekörnern auftreten. Sie erscheinen als wachsartige, mit Wasser quellende Substanzen; von Alkohol werden sie aufgenommen. Da sie beim Kochen mit Barytwasser in Glycerinphosphorsäure, Cholin (s. d.) und Fettsäuren zerfallen, sind sie als esterartige Verbindungen des Glycerins zu betrachten z. B.:

$CH_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{35}O$	$CH_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{33}O$
$CH \cdot O \cdot C_{18}H_{35}O$	$CH \cdot O \cdot C_{18}H_{33}O$
$CH_2 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$	$CH_2 \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$
Distearinlecithin.	Dioleïnlecithin.

Als **Glycidverbindungen** fasst man eine Reihe von anhydridartigen Derivaten des Glycerins zusammen, die durch Wasseraufnahme wieder leicht in Glycerinverbindungen übergehen; dieselben erscheinen gleichzeitig analog dem Aethylenoxyd und den einwerthigen Alkoholen.

Glycidalkohol, $CH_2(OH) \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot O}$, aus α-Monochlorhydrin $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ durch ClH-abspaltung mit Barytwasser; aus Glycidacetat in ätherischer Lösung mit gepulvertem Aetznatron. Bei 162° siedende Flüssigkeit. Reducirt ammoniak. Silberlösung. Vereinigt sich mit Wasser wieder zu Glycerin.

Epichlorhydrin, $CH_2Cl \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot O}$. Man trägt in 5·5 Theile Dichlorhydrin (α- oder β-) langsam 2·5 Theile gepulvertes Natronhydrat ein, so dass die Temperatur nicht über 120° steigt. Sdp. 117°. Spec. Gew. 1·204 bei 0°. Isomer mit Monochloraceton, Propionylchlorid etc. Gibt mit Wasser bei 180° α-Monochlorhydrin, mit ClH reines α-Dichlorhydrin, mit PCl_5 Trichlorhydrin. Mit CNK entsteht Epicyanhydrin, ein Polymeres der Formel $C_3H_5O \cdot CN$, Krystalle, Smp. 162°.

Glycidsäure, Epihydrinsäure, $CO(OH) \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot O}$, aus β-Chlormilchsäure, $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, mit alkoholischem Kali. Leicht flüchtiges, stechend riechendes Liquidum. Die Säure ist isomer mit der Brenztraubensäure, wird aber nicht wie diese von Eisensulfat geröthet.

Man kennt mehrere Homologe der Glycidsäure.

Unter Wasseraustritt vermögen sich mehrere Glycerinmolecüle zu condensiren, indem hierdurch Polyglycerine entstehen. Der Process vollzieht sich z. B. beim Erhitzen von Glycerin mit Epichlorhydrin.

Diglycerin, $C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$, Sdp. 220—230° (10 *mm*).

Triglycerin, $(C_3H_5(OH)_2 \cdot O)_2C_3H_5(OH)$ Sdp. 275—285° (10 *mm*).

Einige Homologen des Glycerins sind künstlich dargestellt worden. Wie zum Glycerin durch Oxydation des Allylalkohols mit MnO_4K (S. 215), so gelangt man von höheren ungesättigten Alkoholen zu Glycerinhomologen. Man kann auch die Bromadditionsproducte dieser

Alkohole durch Erhitzen mit Wasser zerlegen. Mehrere höhere Glycerine wurden durch Anlagerung von Cl·OH und Zersetzung des Productes mit KOH erhalten. (B. **22**, R. 799.).

Butylglycerin, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$, aus Crotylalkoholbibromid. Sdp. 175° (27 *mm*).

Pentenylglycerine, $C_5H_9(OH)_3$, entstehen durch Oxydation des Aethylvinylcarbinols $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH : CH_2$ (Sdp. 114°) und des isomeren Methylallylcarbinols (Sdp. 115—116°); das erstere Glycerin siedet bei 192° (63 *mm*), das letztere bei 180° (27 *mm*).

Hexylglycerin, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt und bildet eine zähflüssige unter 10 *mm* bei 181° siedende Substanz. Isomeren des Hexylglycerins sind bekannt, ebenso zwei Octylglycerine (l. c.).

Aldehyd- und Ketonalkohole.

Sog. **Glycerose**, $C_3H_6O_3$. Das Glycerin wird, wie zuerst van Deen (1863) beobachtete, durch Salpetersäure, oder bei der Electrolyse in einen Körper übergeführt, welcher alkalische Kupferlösung stark reducirt und der Gährung fähig ist. Am bequemsten gewinnt man die „Glycerose", indem man 10 *gr* Glycerin und 25 *gr* krystallisirte Soda in 60 *gr* warmem Wasser löst, auf Zimmertemperatur abkühlt und 15 *gr* Brom hinzu giesst; die Reaction, die unter Entwicklung von CO_2 erfolgt, ist nach einer halben Stunde beendigt. Die gebildete Glycerose ist hauptsächlich ein Gemenge des für sich noch nicht in freiem Zustande isolirten Glycerinaldehyds, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot COH$, mit Dioxyaceton, $CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$, welches letztere nach der vorstehenden Methode in überwiegender Menge gebildet wird und mit Hilfe von Blausäure in Trioxyisobuttersäure übergeführt werden kann.

Dreiwerthige einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Während die zweiwerthigen Alkohole (Glycole) bei der Oxydation unter Umwandlung einer $\cdot CH_2(OH)$-gruppe in die $\cdot CO(OH)$-gruppe in zweiwerthige einbasische Säuren übergehen, liefern die dreiwerthigen Alkohole, voran das Glycerin, bei vorsichtiger Oxydation dreiwerthige einbasische Säuren, wie Glycerinsäure; bei etwas weitergehender Sauerstoffzufuhr gelangt man zu einer dreiwerthigen zweibasischen Säure, wie Tartronsäure. Denkt man sich in der letzteren die mittlere secundäre $:CH(OH)$-gruppe des Glycerins zur Ketongruppe $\cdot CO \cdot$ oder $\cdot C(OH)_2 \cdot$ oxydirt, dann hat man eine zweibasische Ketonsäure, die Mesoxalsäure vor sich:

$CH_2 \cdot OH$	$CO \cdot OH$	$CO \cdot OH$	$CO \cdot OH$
$\dot{C}H \cdot OH$	$\dot{C}H \cdot OH$	$\dot{C}H \cdot OH$	$\dot{C}(OH)_2$
$\dot{C}H_2 \cdot OH$	$\dot{C}H_2 \cdot OH$	$\dot{C}O \cdot OH$	$\dot{C}O \cdot OH$
Glycerin	Glycerinsäure	Tartronsäure	Mesoxalsäure.

In ganz entsprechender Weise schliessen sich an die vierwerthigen etc. Alkohole die vierwerthigen etc. einbasischen oder zweibasischen Säuren an: die $CH_2 \cdot OH$-gruppen der Alkohole vermögen stets successive in Aldehyd- und Carboxylgruppen, die $CH \cdot OH$-gruppen dagegen nur in Ketongruppen überzugehen. Man kommt dergestalt zu einer grossen Anzahl mehrwerthiger, ein- oder mehrbasischer Säuren.

Glycerinsäure, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO(OH)$, durch Oxydation des Glycerins mit verdünnter Salpetersäure oder mit Brom und Wasser; aus Chloroxypropionsäuren (wie β-Chlormilchsäure $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$) mit feuchtem Silberoxyd. Zur Darstellung schichtet man in cylindrischen Gefässen 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) mit einem Gemenge von 1 Thl. Glycerin und 1 Thl. Wasser und lässt bis zur Mischung der beiden Schichten während einiger Tage bei Zimmertemperatur stehen. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz und reinigt durch das Kalk- oder Bleisalz hindurch. Die Glycerinsäure bildet dann einen nicht oder kaum gefärbten Syrup, der sich bei 100° unter Wasseraustritt in ein Anhydrid verwandelt. Oberhalb 140° geht sie in Brenztrauben- und Brenzweinsäure über. Aus der optisch inactiven Glycerinsäure lässt sich durch Gährung des Ammoniumsalzes mit Penicillium glaucum eine active linksdrehende Modification gewinnen.

Calciumsalz, $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$, aus Wasser in leicht löslichen, concentr. gruppirten Nadeln. Bleisalz, $(C_3H_5O_4)_2Pb$. weisse Krusten, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Glycerinsäureäthylester, $C_3H_5O_4(C_2H_5)$, aus Säure und Alkohol (bei 180°). Sdp. ca. 230°. Glycerinsäureanhydrid, $C_3H_4O_3$, scheidet sich aus dem syrupösen Rohanhydrid langsam in Nadeln ab.

Homologe der Glycerinsäure wurden theils aus Dihalogensubstitutionsproducten der Fettsäuren, theils aus den Homologen der Glycidsäure [wie aus dieser durch Wasseraufnahme Glycerinsäure entsteht: $CO_2H \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot O} + H_2O = CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$], theils durch Oxydation von ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat (Aufnahme von $H_2O + O$) erhalten.

αβ-Dioxybuttersäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, Syrup, langsam krystallisirend. Smp. 80°. βγ-Dioxybuttersäure, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ aus α-Chlorhydrin mit CNK und Salzsäure.

α-Methylglycerinsäure, $CH_2(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$, aus einer α-Methylglycidsäure. Smp. 100°.

Dioxyundecylsäure, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$, aus Undecylensäure. Smp. 86°. Dioxystearinsäure, $C_{17}H_{33}(OH)_2 \cdot CO_2H$, aus Oelsäure. Rhombische Täfelchen. Smp. 136·5°.

Dioxybehensäure, $C_{21}H_{41}(OH)_2 \cdot CO_2H$, aus Erucasäure. Smp. 135°.

Dreiwerthige, zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Man kann die hierhergehörigen Säuren auffassen als Oxydationsproducte dreiwerthiger Alkohole (vgl. S. 216); einfacher noch und wichtigen genetischen Beziehungen näherstehend ist ihre Ableitung von den Dicarbonsäuren der Bernsteinsäurereihe, als Oxydicarbonsäuren. Sie können demgemäss nach den für die Oxyfettsäuren (S. 173) angegebenen allgemeinen Bildungsweisen dargestellt werden.

Tartronsäure (Oxymalonsäure), $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Diese Säure entsteht: bei der Oxydation von Glycerin $C_3H_8O_3$ mit Kaliumpermanganat; indem man das Halogenatom der Monochlor- oder Monobrommalonsäure durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, was z. B. glatt durch Verseifen des Monochlormalonsäureesters möglich ist:

$$CHCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 3KOH = CH(OH)(CO_2K)_2 + ClK + 2C_2H_5OH$$

durch Reduction der Mesoxalsäuren (s. u.) vermittelst Natriumamalgam.

Zur Darstellung zersetzt man Nitroweinsäure (s. d.) durch erwärmten Weingeist; oder: man trägt Trichlormilchsäureäthylester $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2(C_2H_5)$ in eine warme 10-procentige Lösung von 5 Mol. NaOH bei 60—70° langsam ein:

$$CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2(C_2H_5) + 5\,NaOH = CO_2Na \cdot CH(OH) \cdot CO_2Na + 3\,ClNa + C_2H_6O + 2\,H_2O$$

säuert mit Essigsäure an und fällt durch Chlorbaryumzusatz tartronsauren Baryt, den man mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt, worauf man das Filtrat vorsichtig abdampft und die Tartronsäure aus dem Rückstand, zur Beseitigung syrupöser Beimengungen mit Aether auszieht.

Die Tartronsäure krystallisirt in Prismen mit $^1/_2\ H_2O$. Im Exsiccator oder bei 100° getrocknet, schmilzt sie bei 186° unter CO_2-austritt und Bildung von Polyglycolid. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aether schwer löslich.

Calciumtartronat, $(C_3H_2O_5)_2Ca$, krystallinisches Pulver, und Baryumtartronat, $(C_3H_2O_5)_2Ba + 2\,H_2O$, flockiger Niederschlag, der bald in Krystallblättchen übergeht, lösen sich sehr schwer in Wasser. Tartronsäurediäthylester, $C_3H_2O_5(C_2H_5)_2$, siedet bei 222—225°.

Aepfelsäure (Acidum malicum), $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, Oxybernsteinsäure. Im Pflanzenreich sehr verbreitet; theils in freiem Zustande, theils in Form von Salzen auftretend. Sie findet sich nicht nur in den Aepfeln, sondern auch in den meisten anderen Früchten, sowie vielfach auch in den Säften anderer Pflanzenorgane.

Zur Darstellung benutzt man zweckmässig unreife Vogelbeeren (sorbus aucuparia), deren aufgekochter und filtrirter Saft, nachdem man Kalkmilch bis zur nur noch schwach sauren Reaction zugesetzt hat, anhaltend gekocht wird; der sandige Niederschlag von äpfelsaurem Kalk wird aus verdünnter warmer Salpetersäure, in die man das Salz bis zur Sättigung einträgt, umkrystallisirt; das erhaltene saure Kalksalz führt man in wässriger Lösung durch Bleiacetat ins Bleisalz über und zerlegt dieses mit H_2S.

Die Aepfelsäure krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln oder blumenkohlähnlichen Massen von Smp. 100°, die mit der Feuchtigkeit der Luft rasch zerfliessen, und sich auch in Alkohol leicht, dagegen schwer in Aether lösen. Sie dreht die Ebene des polarisirten Lichts in verdünnter wässriger Lösung nach links.

Wie aus der Formel der Aepfelsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot {}^*CH(OH) \cdot CO_2H$ ersichtlich ist, enthält dieselbe ein asymmetrisches, d. h. mit vier verschiedenen Radicalen verbundenes Kohlenstoffatom; sie tritt demgemäss in drei verschiedenen Modificationen auf, denen nach den heutigen Ansichten (s. u.) dieselbe Constitutionsformel zukommt, die sich jedoch namentlich durch ihr optisches Verhalten scharf unterscheiden: neben der natürlich vorkommenden Aepfelsäure (aus Vogelbeeren), welche die Ebene des polarisirten Lichts nach links dreht, hat man durch Reduction aus der gewöhnlichen Weinsäure ($CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$) eine die Ebene des polarisirten Lichts um den gleichen Winkel aber im entgegengesetzten Sinne, also nach rechts drehende Aepfelsäure gewonnen, und ebenso auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die gewöhnliche, rechtsdrehende Asparaginsäure; ausserdem gibt es drittens eine optisch inactive, nicht zerfliessliche Modification von Smp. 133—136°, die man durch Reduction der mit der gewöhnlichen Weinsäure structuridentischen aber optisch inactiven Traubensäure erhalten hat, ferner aus inactiver Asparaginsäure und salpetriger Säure, aus Fumarsäure oder Maleïnsäure und Wasser oder Natronlauge, aus

Monobrombernsteinsäure (aus Fumarsäure und HBr) mit feuchtem Silberoxyd, aus Oxalessigester mit Natriumamalgam, u. s. f. Die optisch inactive Aepfelsäure ist nichts anderes als eine Verbindung von gleichen Molecülen der linksdrehenden und der rechtsdrehenden Modification, in welche beiden sie sich durch fractionirte Krystallisation des Cinchoninsalzes zerlegen lasst.

Scheele fand die l-Aepfelsäure 1785 in den unreifen Stachelbeeren; Liebig analysirte sie 1832. Aus inactiver Asparaginsäure gewann Pasteur 1852 eine inactive Aepfelsäure. Die d-Aepfelsäure wurde von Bremer durch Reduction der Weinsäure dargestellt.

Durch Reduction mittelst Jodwasserstoff geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über; dieselbe Reduction erfolgt auch bei der Gährung des äpfelsauren Kalks mit Bierhefe; da man umgekehrt aus Monobrombernsteinsäure zur Aepfelsäure gelangt (s. o.), wird diese letztere auch „Oxybernsteinsäure" genannt. Bei rascher Destillation zerfällt die Aepfelsäure in Maleïnsäureanhydrid und Wasser ($C_4H_6O_5 = C_4H_2O_3 + 2H_2O$), da Maleïnsäureanhydrid aber sofort wieder Wasser unter Bildung des Hydrats $C_4H_4O_4$ aufnimmt und letzteres beim Erwärmen für sich oder mit Wasser in die isomere Fumarsäure übergeht, so entsteht diese fast ausschliesslich, wenn man Aepfelsäure anhaltend auf etwa 150° erwärmt. Durch Oxydation der Aepfelsäure mit Chrommischung ist die Malonsäure zuerst erhalten worden: $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + O = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ etc. Erhitzt man Aepfelsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser), dann bekommt man neben Fumarsäure Ameisensäure (resp. CO und H_2O), sowie offenbar durch weiteren Zerfall des zuerst entstehenden Halbaldehyds $COH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ der Malonsäure, Kohlendioxyd und Aethylaldehyd: $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H =$

$CO_2H \cdot CH_2 \cdot COH$ [resp. CO_2 und $CH_3 \cdot COH$] + HCO_2H [resp. CO und H_2O].

Aus der Bildung von Malonaldehyd (der jedoch noch nicht isolirt wurde) erklärt sich die Synthese von Cumarinen (s. d.) beim Erwärmen von Aepfelsäure mit Schwefelsäure und Phenolen; auch die Cumalinsäure, $C_6H_4O_4$, die sich beim Erhitzen von Aepfelsäure mit conc. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwickelung bildet und nach Wasserzusatz in schwer löslichen Krystallkrusten (Smp. 207°) abscheidet, ist als ein Condensationsproduct unter Ringschliessung von zwei Molecülen Malonhalbaldehyd zu betrachten.

Als zweibasische Säure bildet die gewöhnliche, linksdrehende Aepfelsäure zwei Reihen Salze, die neutralen Malate $C_4H_4O_5M_2$ und die sauren Malate $C_4H_4O_5MH$; letztere können der Theorie nach, in Folge verschiedener Stellung der OH-gruppe zum Metallatom, in 2 Modificationen auftreten. Erstere sind leicht löslich und krystallisiren nur schwierig, die sauren Salze lösen sich weniger und krystallisiren gut.

Saures Ammoniummalat, $C_4H_4O_5(NH_4)H$, krystallisirt in grossen rhombischen Säuren von charakteristischer Form. Löslich in drei Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. Es geht bei 200° unter Wasseraustritt in Fumarimid, $C_4H_3O_2N$, über. Neutrales Bleimalat, $C_4H_4O_5Pb + 3H_2O$, durch Fällen der Aepfelsäure oder eines löslichen Malats mit Bleinitrat; anfangs flockig, langsam krystallinisch werdend; in wenig heissem Wasser wird es theils gelöst, theils schmilzt es zu Harz. Neutrales Calciummalat, $C_4H_4O_5Ca$, scheidet sich beim Kochen einer gesättigten Lösung des Salzes wasserfrei oder wasserhaltig ab. Gibt, aus verd. NO_3H krystallisirt: Saures Calciummalat, $(C_4H_4O_5H)_2Ca + 6H_2O$, rhombische Octaeder.

Man gewinnt die Ester der Aepfelsäure, indem man Chlorwasserstoff in ihre stark gekühlte Lösung im betreffenden Alkohol einleitet. Es siedet unter 10 *mm* Dimethylester bei 122°, Diäthylester bei 128°, Dipropylester bei 151°.

Acetylchlorid führt die Aepfelsäureester in Acetyläpfelsäureester über, indem es auf das Hydroxyl der CH·OH-gruppe einwirkt. Man hat so z. B. den Acetyläpfel-

säuredimethylester, $CO_2(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_3O)\cdot CO_2(CH_3)$, Sdp. 129° (11 *mm*). Freie Aepfelsäure gibt mit Acetylchlorid ein acetylirtes Anhydrid $C_4H_3(C_2H_3O)O_3$, Smp. 54°. Sdp. 162° (14 *mm*). (B. **26**, R. 492). Man kennt auch Alkyläpfelsäuren (B. **26**, R. 317).

Die Salze der rechts drehenden Aepfelsäure unterscheiden sich von denen der linksdrehenden, die unter geeigneten Bedingungen hemiedrisch sind, wesentlich durch ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen, vielleicht auch, obwohl hier noch keine Beobachtungen vorliegen, durch ihre entgegengesetzt hemiedrischen Formen. Die Salze der optisch inactiven Modification, deren Identität und Spaltbarkeit für die Präparate fast sämmtlicher Darstellungsmethoden nachgewiesen wurde, zeigen, abgesehen von ihrer optischen Inactivität, nur geringfügige Unterschiede von den gewöhnlichen Malaten. Das inactive saure Ammoniummalat krystallisirt wasserfrei wie das gewöhnliche Ammoniumbimalat rhombisch, nur ohne hemiedrische Formen; ausserdem krystallisirt es mit H_2O monoclin.

α-Oxyisobernsteinsäure, $CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)_2$, ist isomer mit der Aepfelsäure. Sie wird u. a. aus $CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$ und CNH gewonnen; ferner aus Diacetyldicyanid und rauchender Salzsäure (B. **26**, R. 7.) Rhomboëdrische Krystalle, die beim Erwärmen über den Smp. 138° CO_2 abgeben, ebenso beim Kochen mit conc. HCl, indem Gährungsmilchsäure entsteht.

In Betreff des Aethylesters einer β-Oxyisobernsteinsäure vgl. B. **23**, R. 194.

Oxysäuren $C_3H_5(OH)(CO_2H)_2$, von den isomeren Brenzweinsäuren (S. 199) durch Einführung einer Hydroxylgruppe ableitbar.

α-Oxyglutarsäure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, durch salpetrige Säure aus der Glutaminsäure (α-Amidoglutarsäure) und neben dieser in der Melasse. Smp. 72°. Gibt beim Erhitzen ein bei 50° schmelzendes Lacton.

β-Oxyglutarsäure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus Acetondicarbonsäure mit NaHg. Smp. 95°.

Möglich sind 3 structurverschiedene Oxybrenzweinsäuren; dieselben sind bekannt.

Itamalsäure, $CH_2(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2(CO_2H)$; die Salze erhält man aus Itachlorbrenzweinsäure beim Kochen mit Alkalien; die in Freiheit gesetzte Säure zerfällt sofort in Wasser und ihre Lactonsäure, die einbasische Paraconsäure $\overline{CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot O}$, eine zerfliessliche Krystallmasse vom Smp. 58°, beim Destilliren Citraconsäureanhydrid gebend.

Citramalsäure, wahrscheinlich $(CO_2H)CH_2\cdot C(CH_3)(OH)(CO_2H)$ aus dem Additionsproduct von Citraconsäure und ClOH mit nascirendem Wasserstoff. Krystalle Smp. 119°. Gibt bei 130° wieder Citraconsäure. Eine isomere β-Methyläpfelsäure, $CH_3\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)(CO_2H)$, entsteht durch Reduction von Methyloxalsäureester.

α-Oxyäthylmalonsäure, Aethyltartronsäure, $CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$, u. a. durch Chlorirung des Aethylmalonsäureesters und Verseifen mit Barytwasser. Smp. 98°. CO_2-austritt bei 180° unter Bildung von α-Oxybuttersäure.

β-Oxyäthylmalonsäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$. Aus Aethylidenmalonester und BaO_2H_2.

γ-Oxyäthylmalonsäure, $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. Man erhält das Lacton dieser Säure aus α-Trimethylencarbonsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; das Lacton $\overline{CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)(CO\cdot O)}$, ein leicht löslicher Syrup, gibt bei 120° Butyrolacton.

Oxysäuren $C_4H_7(OH)(CO_2H)_2$, von der Adipinsäure und Isomeren derivirend und als deren Oxyderivate aufzufassen.

Oxyadipinsäure nur als Syrup erhalten und wenig charakterisirt.

α-Methyloxyglutarsäure, $CO_2H\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Oxydirt man Isocaprolacton $(CH_3)_2\cdot \overline{C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O}$ durch eintägiges Kochen mit 9 Thln. verdünnter Salpetersäure (1 : 2 Wasser), dann bekommt man ein Anhydrid der Säure, die γ-Valero-

lactoncarbonsäure $CO_2H \cdot \overline{C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, zerfliessliche Krystalle Smp. 70°; beim Kochen mit Basen Salze der α-Methyloxyglutarsäure bildend.

β-Methyloxyglutarsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Syrup. Starke 2-basische Säure.

Methylitamalsäure (α-Oxäthylbernsteins.), $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Synthese und Verhalten des Lactons, der Methylparaconsäure (Smp. 79°, nach dem Erstarren 84°), vgl. nachstehend.

β-Oxypropylmalonsäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. Die anhydridartige Lactonsäure wurde aus der Allylmalonsäure (Lösen in rauchendem BrH) erhalten.

Lactonsäuren. Wie die γ-Oxycarbonsäuren in freiem Zustande unter Wasserabspaltung sofort sog. innere Anhydride, die Lactone, bilden (S. 174), gehen auch die Oxydicarbonsäuren mit γ-Stellung der Hydroxylgruppe fast immer in „Lactonsäuren" über. Solche Lactonsäuren (Paraconsäuren) entstehen durch Condensation von Aldehyden mit Dicarbonsäuren, indem man z. B. moleculare Mengen von Aldehyd, bernsteinsaurem (oder brenzweinsaurem) Natron und Essigsäureanhydrid mischt und anhaltend auf 80—120° erhitzt (A. **255**, 1—144, 275—309; B. **18**, 2523; **23**, R. 89). Z. B.:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3 \cdot CHO} + \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\overset{COOH}{\overset{|}{C}}H_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{COOH}{\overset{|}{C}}OOH} = \underset{\text{Methylparaconsäure}}{CH_3 \cdot \overset{COOH}{\overset{|}{C}}H \cdot \overset{COOH}{\overset{|}{C}}H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O} + H_2O.$$

Bei der trockenen Destillation geben die einfach substituirten Paraconsäuren unter CO_2-austritt verschiedene interessante Producte, z. B.:

$CH_3 \cdot \overset{CO_2H}{\overset{|}{C}}H \cdot \overset{CO_2H}{\overset{|}{C}}H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ gibt: $\underset{\text{Valerolacton}}{CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 CO \cdot O}$, oder: $\underset{\text{Aethylidenpropionsäure}}{CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$

Methylparaconsäure

Mit brenzweinsaurem Natron entstehen wegen des unsymmetrischen Baus der Säure zwei isomere Lactonsäuren; bei der Destillation erleiden dieselben gleichfalls vorstehende Umwandlungen, gehen aber der Hauptmenge nach unter CO_2-abspaltung in ungesättigte Kohlenwasserstoffe über.

Die Lactonsäuren verhalten sich, in der Kälte neutralisirt, wie einbasische Säuren und liefern erst beim Kochen mit Basen die Salze von Oxydicarbonsäuren. So gibt Methylparaconsäure in der Kälte paraconsaure Salze:

$CH_3 \cdot \overset{COOM}{\overset{|}{C}}H \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, in der Wärme methylitamalsaure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot \overset{COOM}{\overset{|}{C}}H \cdot CH_2 \cdot COOM$

Oxysäuren $C_5H_9(OH)(CO_2H)_2$.

Synthetisch werden erhalten, als hierhergehörige Lactonsäuren, die Aethylparaconsäure $C_2H_5 \cdot \overline{CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, Smp. 85°, aus bernsteinsaurem Natron und Propionaldehyd; ferner die Valerolactonessigsäure $CH_3 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot O)} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 69°, Sdp. 260°, aus Allylbernsteinsäure.

Bei der Oxydation von Terpentinöl mit 9 Thln. Salpetersäure (1·16) erhält man gleichfalls eine Lactonsäure, nämlich die in kaltem Wasser schwer lösliche, aus Alkohol in grossen monoclinen Krystallen anschiessende Terebinsäure, $(CH_3)_2 : \overline{C \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot O)} \cdot CO_2H$, Smp. 175°. Auch aus Teraconsäure mit wässrigem Bromwasserstoff etc. Die Terebinsäure gibt als einbasische Säure Salze von der Formel $C_7H_9O_4M$, welche durch Kochen mit Basen, wie bei den anderen Lactonsäuren, in Salze $C_7H_{10}O_5M_2$ der für sich in freiem Zustande nicht existirenden Diaterebinsäure übergehen.

Oxysäuren $C_6H_{11}(OH)(CO_2H)_2$. Einzelne wurden gleichfalls synthetisch erhalten. — Kocht man 1 Thl. Terpentinöl mit 8 Thln. $Cr_2O_7K_2$ und 12 Thln. SO_4H_2 (verdünnt

mit 3 Vol. Wasser) längere Zeit unter Rückfluss, dann entsteht die Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$, wenn wasserfrei bei 90° schmelzend. Einbasische Säure, beim Kochen mit Basen Salze der unbeständigen zweibasischen Diaterpenylsäure $C_8H_{14}O_5$ gebend.

Zweibasische Ketonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

Die hierhergehörigen Substanzen besitzen gleichzeitig die Eigenthümlichkeiten zweibasischer Säuren und eines Ketons, in der Natur finden sie sich nicht, sind aber nach verschiedenen Methoden künstlich darstellbar.

Mesoxalsäure, $C_3H_4O_6 = CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$, ist ihrer Zusammensetzung nach ebenso wohl eine Dioxysäure, als eine Ketonsäure, und lässt sich demgemäss aus Dibrommalonsäure $CO_2H \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ durch Kochen mit Barytwasser oder feuchtem Silberoxyd erhalten. Zur Darstellung erhitzt man 1 Thl. alloxansauren Baryt mit 200 Thl. vorgewärmten Wassers 5—10 Minuten zum Sieden, filtrirt heiss und zersetzt den abgeschiedenen mesoxalsauren Baryt mit der berechneten Menge Schwefelsäure, worauf vorsichtig zur Krystalliastion eingedunstet wird. Die Mesoxalsäure krystallisirt in weissen Prismen, die an der Luft zerfliessen und bei 119—120° unter Zersetzung in Glyoxylsäure $C_2H_4O_4$ und CO_2 schmelzen. Durch Erwärmen der wässrigen Lösung geht sie in Oxalsäure und CO über.

Natriumamalgam reducirt in wässriger Lösung zu Tartronsäure. Mit Hydroxylamin entsteht Nitrosomalonsäure, $CO_2H \cdot C(NOH) \cdot CO_2H$, mit Phenylhydrazin die Verbindung $CO_2H \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, identisch mit der Benzolazomalonsäure aus Malonsäureester und Diazobenzolchlorid.

Obwohl also das Verhalten der Mesoxalsäure dasjenige einer Ketonsäure ist, leiten sich doch ihre Salze von der Formel $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ ab und sind auch bei 110° grösstentheils noch beständig. Baryumsalz, $C_3H_2O_6Ba$, ein in kaltem Wasser kaum löslicher krystallinischer Niederschlag. Silbersalz, $C_3H_2O_6Ag_2$, amorpher zersetzlicher Niederschlag. Der Diäthylester, $C(OH)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, Smp. 57°, gibt mit Acetylchlorid die krystallisirende Verbindung $CO_2(C_2H_5) \cdot C(O \cdot C_2H_3O)_2 \cdot CO_2(C_2H_5)$, aus Aether in langen Nadeln, Smp. gegen 145°. Durch Destillation unter vermindertem Druck geht der Ester unter Wasseraustritt in den Ester $CO(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, Sdp. 101° unter 14 *mm* über.

Oxalessigsäure, $CO_2H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist nur als Methylester oder Aethylester bekannt. Letzterer entsteht durch Condensation von Oxalsäureester mit Essigsäureester unter Vermittelung von Natriumalkoholat oder Natrium (B. **20**, 3392.):

$$CO_2(C_2H_5) \cdot CO_2(C_2H_5) + CH_3 \cdot CO_2(C_2H_5) + Na$$
$$= CO_2(C_2H_5) \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO_2(C_2H_5) + C_2H_5 \cdot OH + H.$$

Man erhält ihn auch durch Anlagerung von Wasser an Acetylendicarbonsäureester.

Der durch Zersetzung der Natriumverbindung mit verdünnten Säuren gewonnene flüssige Oxalessigester siedet unter 24 *mm* unzersetzt bei 131—132°. Alkalien spalten ihn in Oxalsäure, Essigsäure und Alkohol; Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt zu Brenztraubensäure und CO_2. Beim Erwärmen für sich geht er unter Austritt von CO in Malonsäureester über; daneben entsteht Brenztraubensäureester (B. **27**, 792 u. 801). Ueberhaupt verhält sich der Ester gleichzeitig wie ein α- und β-Ketonsäureester, und gibt zu einigen interessanten Reactionen Veranlassung.

Acetylmalonsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$, ist wie die vorige nur in Form ihres Esters bekannt (aus Chlorkohlensäureester und Natracetessigester); Sdp. 120° (17 *mm*).

Acetondicarbonsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, (v. Pechmann). 1 Theil entwässerte Citronensäure wird mit 2 Thln. conc.

Schwefelsäure (mit 6 Procent Anhydrid) auf dem Wasserbade solange erhitzt, als Kohlenoxyd entweicht. Hierauf wird das Reactionsproduct rasch abgekühlt und unter Kühlung mit 1·2 Thln. Eis und Wasser versetzt, worauf die Acetonsäure auskrystallisirt.

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ C(OH)\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix} = \underset{\text{Ameisens.}}{CH_2O_2} + \begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ CO \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$$

Die in Nadeln krystallisirte Säure schmilzt bei 135° unter Spaltung in Aceton und CO_2; ebenso zerfällt sie beim Kochen mit Wasser etc. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin, CNH etc. Der Diäthylester, $CO_2(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2(C_2H_5)$, wird dargestellt, indem man das obige Reactionsproduct unter guter Kühlung direct in absoluten Alkohol giesst. Die 4 Wasserstoffatome der beiden CH_2-gruppen lassen sich in ihm durch Radicale ersetzen, wie im Acetessigester.

Der Diäthylester gestattet die Ausführung mehrerer interessanter unter Ringschliessung erfolgender Condensationen (B. **18**, 2290; **19**, 2696. — **18**, R. 469. **19**, 1446.), indem er in ähnlicher Weise wie Acetessigester und Malonsäureester reagirt; salpetrige Säure führt ihn in Mononitrosoacetondicarbonsäureester und diesen weiter in Oxyisoxazoldicarbonsäureester über. (B. **24**, 857.)

Die flüssigen Ester von Ketondicarbonsäuren erhält man (1) durch Condensation von Oxalsäureester mit Fettsäureestern, entsprechend der Bildung des Oxalessigesters (s. o.); oder (2) durch Einwirkung von Säurechloriden auf trockenen Natriummalonsäureester; oder (3) aus halogensubstituirten Fettsäureestern und Natracetessigester:

(2) $CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + CH_3\cdot COCl = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + NaCl.$

(3) $CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2(C_2H_5) + Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + NaCl.$

Die Spaltungen der so erhaltenen Ketoncarbonsäureester verlaufen in denselben beiden Richtungen, wie beim Acetessigester und finden meistens beide gleichzeitig statt.

Methyloxalessigester, $CO_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2(C_2H_5)$, aus Oxalsäureester und Propionsäureester. Sdp. 138° bei 23 *mm* (B. **20**, 3394.).

Aethoxyloxalessigester, $CO_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CO_2(C_2H_5)$, farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel. Sdp. ca. 156° (17 *mm*).

Acetbernsteinsäureester, $CO_2(C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2(C_2H_5)$, Sdp. 254—256°, wird von alkoholischem Kali in Bernstein- und Essigsäure, von Barytwasser in Lävulinsäure und CO_2 zersetzt.

Acetglutarsäureester, $CO_2(C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2(C_2H_5)$. Sdp. 271—272°. Isomer mit diesem sind die bei 263° siedenden α- und β-Methylacetbernsteinsäureester.

Acetondiessigsäure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Das Dilacton entsteht, wenn man Bernsteinsäure 5 6 Stunden in gelindem Sieden hält, bis eine Probe nach dem Erkalten butterartige Consistenz annimmt, worauf man das mit siedendem Chloroform Ausgezogene in heissem Wasser löst, die wässrige Lösung nochmals mit Chloroform ausschüttelt und das Product wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; das „Dilacton" $\overline{O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O}$ schmilzt bei 75° und destillirt unter 15 *mm* bei 200—205°. Das Dilacton wird durch concentrirte Säuren oder Alkalien schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Acetondiessigsäure, Smp. 143°, umgewandelt. Dieselbe Säure entsteht auch durch Reduction von Chelidonsäure und

durch Einwirkung von Salzsäure auf Furfuracrylsäure. Als Ketonsäure bildet sie ein Oxim (Smp. 129°) und ein Phenylhydrazon (Smp. 107—108°). (Man vergl. B. **25**, R. 36). Die Säure liefert gut definirte neutrale und saure Salze. Dimethylester, $C_9H_{14}O_5$, Smp. 56°.

Acetonacetonyldiessigsäure, $CO_2H \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO_2H$, Smp. 157°; zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Acetondiessigsäure (B. **28**, 917).

Dreibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

Methenyltricarbonsäure, $CH(CO_2H)_3$. Der Aethylester, Smp. 29°, Sdp. 253° entsteht aus Natriummalonsäureester und Chlorkohlensäureester. Zerfällt, aus ihren Estern durch Alkalien oder Säuren isolirt, sofort in Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ und CO_2.

Aethenyltricarbonsäure, $CH_2(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$, durch Verseifung von Cyanbernsteinsäureester $CH_2(CO_2R) \cdot CH(CN)(CO_2R)$ oder von Acetylentetracarbonsäureester $CH(CO_2R)_2 \cdot CH(CO_2R)_2$. Aethenyltricarbonsäure schmilzt bei 159° und liefert unter CO_2-austritt Aethylendicarbonsäure (Bernsteinsäure). Ihr Aethylester, Sdp. 278°, entsteht direct aus Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2R)_2$ und Chloressigsäureester $CH_2Cl(CO_2R)$.

Die Synthesen zahlreicher höherer Tricarbonsäureester werden bewerkstelligt entweder durch Einwirkung von Alkylbromiden resp. Jodiden auf die Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters, oder (wie schon der Aethenyltricarbonsäureester) durch Einwirkung von Halogenfettsäureestern auf Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2R)_2$ oder Alkylnatriummalonsäureester $CRNa(CO_2R)_2$. Verseift man die so erhaltenen flüssigen und meistens gegen 300° siedende Tricarbonsäureester, so gehen dieselben in der Regel unter CO_2-abspaltung in substituirte Bernsteinsäuren über (Methyl-, Aethyl-, symm. Dimethyl-, unsymm. Dimethylbernsteinsäure u. s. f. sind auf diesem Wege leicht zugänglich vgl. B. **15**, 1109; **23**, 631 u. a. a. O.).

Propenyltricarbonsäure, $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$, Smp. 146°. Aethylester Sdp. 270°. Nur 3° höher siedet Methyläthenyltricarbonsäureäthylester, $CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2(CO_2C_2H_5)$.

Tricarballylsäure, $CH_2(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2(CO_2H)$, isomer mit den beiden vorstehenden Säuren. Synthetisch aus Tribromhydrin $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$; mit 3 CNK entsteht $CH_2(CN) \cdot CH(CN) \cdot CH_2(CN)$, das verseift wird. Noch in mehrfacher Weise künstlich dargestellt. Aus Citronensäure durch Reduction mit Jodwasserstoff, weshalb sie zu der ersteren in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie die Bernsteinsäure zur Aepfelsäure und Weinsäure. Die Tricarballylsäure findet sich in unreifen Runkelrüben, sowie im Absatz der Verdampfungsapparate von Zuckerfabriken. Sie bildet rhombische Krystalle, schmilzt bei 166° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Tricarballylanhydridsäure, $\overline{O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$, erhält man aus Tricarballylsäure durch Kochen mit Acetylchlorid oder Destillation unter starkvermindertem Druck. Nadeln. Smp. 132°.

Stereoisomere Alkyltricarballylsäuren, $R \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2(CO_2H)$, entstehen durch Condensation von Fumarsäureester mit alkylirten Natriummalonsäure estern (B. **24**, 309; 2889). Isolirt wurden mehrere: Methyl- (α- Smp. 180° resp. 134° β- Smp. 164°), Aethyl- (Smp. 148°), Propyl- (Smp. 152°) und Isopropyltricarballylsäure (Smp. 162°).

1, 3, 5- Pentantricarbonsäure, $(CO_2H)CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CO_2H)CH \cdot CH_2 \cdot (CO_2H)CH_2$. Nadeln, Smp. 106—107° (B. **24**, 284).

Ungesättigte dreibasische Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

Aconitsäure, $C_6H_6O_6 = CH(CO_2H) : C(CO_2H) \cdot CH_2(CO_2H)$. Diese Säure ist in zahlreichen Pflanzen beobachtet worden: als Kalksalz in Aconitumarten, in Equisetum fluviatile; im Safte der Runkelrübe, des Zuckerrohrs u. s. f.

Zur Darstellung erhitzt man Citronensäure zum Sieden, bis die anfängliche Dampfentwicklung aufgehört hat und sich im Halse des Kolbens nur noch Oeltropfen condensiren. Die Citronensäure (s. d.) geht hierbei unter Wasseraustritt in derselben Weise in Aconitsäure über, wie die Aepfelsäure in Maleïn- und Fumarsäure. Der Kolbenrückstand wird in eine warme Schale gegossen, mit wenig Wasser andauernd auf dem Wasserbad erhitzt, und aus der krystallinisch erstarrten Masse die Aconitsäure mit Aether ausgezogen, und nach dessen Verdunstung aus wenig Wasser umkrystallisirt. — Wesentlich einfacher ist es, 100 *gr* krystallisirte Citronensäure mit 50 *gr* Wasser und 100 *gr* reiner Schwefelsäure 4 bis 6 Stunden am Rückflusskühler zu kochen; nach dem Erkalten erhält man einen festen Kuchen von reiner Aconitsäure, die mit rauchender Salzsäure abgewaschen wird. — Synthetisch lässt sich die Aconitsäure durch eine sehr bemerkenswerthe Vereinigung von Essigsäure und Oxalsäure (mit Hilfe von Oxalessigester) darstellen. (B. **24**, 120.).

Man erhält die Aconitsäure in glänzenden, blendend weissen, vierseitigen Krystallplatten, die nach dem Trocknen bei etwa 186° unter Zersetzung schmelzen, indem sich Citra- und Itaconsäure (s. d.) bilden. Nascirender Wasserstoff wandelt in Tricarballylsäure (S. 227) um.

Die Aconitsäure gibt 3 Reihen von Salzen; unter den Alkalisalzen sind die neutralen am leichtesten löslich. Das Calciumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$, bildet kleine Krystalle, die sich in 99 Theilen Wasser von 15° lösen. — Trimethylester $C_3H_3O_6(CH_3)_3$, Oel. Sdp. 271°; unter 14 *mm* 161°. Triäthylester, $C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$, flüssig, Sdp. 275°; unter 14 *mm* 171°.

Mit der Aconitsäure isomer sind die Trimethylentricarbonsäuren.

Vierwerthige gesättigte Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

Als ätherartige Derivate eines für sich nicht existenzfähigen „Alkohols" $C(OH)_4$ (selbst dessen Anhydridform CO_3H_2, „Kohlensäurehydrat", ist nur hypothetisch und in freiem Zustande unbekannt) kann man die sogenannten Orthokohlensäureester $C(OR)_4$ — wo R ein Alkyl ist — betrachten. Sie entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chlorpikrin, z. B.

$$CCl_3(NO_2) + 4C_2H_5 \cdot ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3ClNa + NO_2Na.$$

Der Aethylester $C(OC_2H_5)_4$ bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit, Sdp. 158—159°. — Orthokohlensäurepropylester, $C(OC_3H_7)_4$, Sdp. 224°.

In ähnlicher Weise von einem hypothetischen Alkohol $CH(OH)_2 \cdot CH(OH)_2$ ableitbar ist das Glyoxalacetal, $CH(OC_2H_5)_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, Sdp. 180°.

Wie in anderen Alkoholgruppen sind auch hier zunächst diejenigen Alkohole beständig, die ihre Hydroxylgruppen auf eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen vertheilt enthalten.

Erythrit (Erythroglucin), $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ (Stenhouse 1848). In einer Alge, Protococcus vulgaris, in freiem Zustande; in den Orseilleflechten, als Orsellinsäureester („Erythrin"), das man mit Kalkmilch verseift. Aus dem Filtrat wird der Kalk durch CO_2 gefällt, eingedampft und nun dem zuvor mit Sand gemengten Syrup das Orcin mit Aether und schliesslich der Erythrit mit Wasser entzogen.

Synthetisch wurde der Erythrit dargestellt aus Erythren C_4H_6, s. u. Aus der wässrigen Lösung fällt man ihn durch Alkohol und krystallisirt dann aus Wasser um. Er bildet wasserhelle, glänzende, quadratische Krystalle. Smp. 126°. Sdp. 329—331°. Sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol löslich, und wie alle mehrwerthigen Alkohole von süssem Geschmack. Die Ebene des polarisirten Lichtes dreht er nicht.

Durch Vermittelung von Platinmohr, sowie von concentrirter Salpetersäure wird er hauptsächlich zu Erythritsäure (s. u.) oxydirt. Vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure liefert die aldehydartige Erythrose (s. u.). 43-procentige Salzsäure gibt bei 100° Erythritdichlorhydrin, $C_4H_6(OH)_2Cl_2$, Smp. 125·5°, das von Kalihydrat in ein dem Aethylenoxyd entsprechendes Dioxyd, den Erythritäther, $\overline{O \cdot CH_2} \cdot CH \cdot \overline{CH \cdot CH_2} \cdot O$, übergeführt wird; letzterer bildet eine leicht bewegliche, mit Wasser mischbare, angenehm riechende, aber die Schleimhäute reizende Flüssigkeit vom Sdp. 138° und dem spec. Gew. 1·132 bei 0°. Der Erythritäther verbindet sich mit je 2 Mol. zahlreicher Substanzen. Concentrirte Jodwasserstoffsäure reducirt Erythrit zu secundärem Butyljodid.

Aus Erythren $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$ erhält man durch Brom bei niedriger Temperatur ein Bromid $CH_2 : CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, das sich bei 100° in zwei stereoisomere Bromide umlagert:

I. $\begin{matrix} H \cdot C \cdot CH_2Br \\ \vdots \\ BrH_2C \cdot C \cdot H \end{matrix}$ und wenig II. $\begin{matrix} H \cdot C \cdot CH_2Br \\ \vdots \\ H \cdot C \cdot CH_2Br \end{matrix}$

Smp. 54°; Sdp. 93° (15 *mm*) Sdp. ca. 70° (20 *mm*)

Hieraus erhält man durch weitere Bromaddition zwei stereoisomere Tetrabromide; ferner bekommt man auch zwei stereoisomere Dibromhydrine durch Einführung zweier Hydroxyle mittelst Chamäleonlösung. Das Dibromhydrin aus II liefert den gewöhnlichen inactiven Erythrit; das Dibromhydrin aus I dagegen den

Isomeren, racemischen Erythrit $(CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. Derselbe schiesst in Nadelbüscheln vom Smp. 72° an, und löst sich in Alkohol ziemlich leicht (B. **26**, R. 314 u. 931). Näheres über diese Isomerieverhältnisse s. u. bei Weinsäure.

Pentaerythrit, $C_5H_{12}O_4$, ist ein durch Einwirkung von Kalkmilch auf die Mischung von Formaldehyd und Acetaldehyd entstehender vierwerthiger Alkohol; farblose tetragonale Krystalle, Smp. ca. 255°. Sein Tetracetat, $C_5H_8(C_2H_3O_2)_4$, schmilzt bei 84°.

Aldehyd- und Ketonalkohole.

Erythrose, $C_4H_8O_4$. Erythrit wird durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1·18 in einen aldehydartigen, jedoch noch nicht isolirten Körper übergeführt, der alkalische Kupferlösung sehr stark reducirt und mit überschüssigem Phenylhydrazin ein Erythrosazon $C_4H_6O_2(N_2H \cdot C_6H_5)_2$ in rothgelben Flocken abscheidet, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol bei 166—167° (uncor.) schmilzt; die Erythrose ist vielleicht, wie die Glycerose (S. 219) das Gemenge eines Aldehydalkohols mit einem Ketonalkohol. Weitere Oxydation des Erythrits führt zur Erythritsäure (s. u.)

Vierwerthige einbasische Säuren.

Erythritsäure, α β γ-Trioxybuttersäure, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, durch Oxydation von Erythrit unter Vermittelung von Platinmohr oder mit concentrirter Salpetersäure. Die Säure scheint auch aus Lävulose und Mannit zu entstehen. Sie bildet eine krystallinische, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse.

Trioxyisobuttersäure, $[CH_2(OH)]_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$, aus dem in der sog. Glycerose enthaltenen Dioxyaceton mit Blausäure. Feine farblose Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Smp. 116°. (B. **22**, 106).

Trioxystearinsäuren, $C_{17}H_{32}(OH)_3 \cdot CO_2H$, aus Ricinoleïnsäure gewonnen (S. 180).

Vierwerthige zweibasische Säuren.

Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Man kennt vier besonders durch ihr optisches Verhalten unterschiedene Modificationen, die sämmtlich dieselbe Structurformel aber verschiedene Configuration haben und in einander überführbar sind.

1. Gewöhnliche oder rechtsdrehende Weinsäure (aus Weinstein durch Scheele 1770), Smp. 170°.

2. Linksdrehende Weinsäure (Pasteur 1848), Smp. 170°, von der vorigen durch entgegengesetzte Drehungsrichtung und enantiomorphe Krystallform verschieden.

3. Traubensäure (Paraweinsäure) (als Nebenproduct der Weinsäurefabrication durch Kestner 1824), Smp. 206°, eine Zusammenlagerung gleicher Molecüle Rechts- und Linksweinsäure.

4. Inactive oder Mesoweinsäure (Pasteur 1853), Smp. 143°.

Nachdem bereits Gay-Lussac und Berzelius seit 1829 durch die gleiche Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure zur Aufstellung des Isomeriebegriffs geführt worden waren, und Biot die Rechtsdrehung der Weinsäure beobachtet hatte, entdeckte Pasteur die Zerlegbarkeit der inactiven Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure und fand auch die nicht zerlegbare Mesoweinsäure auf (1848—1853).

In den Molecülen der Rechts- und der Linksweinsäure enthalten (nach Le Bel und van't Hoff 1874) die darin vorhandenen zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome die mit ihnen verbundenen 4 verschiedenen Radicale [CO_2H, H, OH und CH(OH)] entweder in rechtsläufiger oder linksläufiger Anordnung, sodass eine rechtsdrehende oder eine linksdrehende Modification vorliegt. Die Traubensäure ist optisch inactiv, aber leicht in die beiden vorstehenden activen Formen spaltbar, weil sie eine Verbindung von gleichen Molecülen Rechts- und Linksweinsäure ist, die das polarisirte Licht um denselben Betrag in entgegengesetzter Richtung drehen und sich daher neutralisiren. In der optisch unwirksamen und auch nicht in active Componenten zerlegbaren Mesoweinsäure sind die Radicale mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen in entgegengesetzter Anordnung verbunden, derart dass ihre drehende Wirkung sich schon innerhalb des Molecüls aufhebt. (Ausführlicheres s. u.)

1. **Gewöhnliche Weinsäure, Rechtsweinsäure** (d-Weinsäure), ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich in den Früchten und anderen Organen theils frei, theils als Kalium- oder Kalksalz. Im Traubensaft erscheint sie als saures Kaliumsalz (Weinstein, Kaliumbitartrat) und dieses setzt sich bei sowie nach der Gährung reichlich in Krystallkrusten ab, weil es in Alkohol nicht und deshalb auch in alkoholischen Flüssigkeiten schwer löslich ist. Der rohe Weinstein enthält ausser Kaliumbitartrat auch Calciumtartrat, Hefe, Farbstoffe und andere Beimengungen. Zur Darstellung der Weinsäure löst man den rohen Weinstein in Salzsäure und neutralisirt die Lösung durch Erwärmen mit Calciumcarbonat, wobei die Hälfte des Weinsteins in unlösliches, niederfallendes Calciumsalz übergeht, während die andere Hälfte leicht lösliches neutrales Kaliumtartrat bildet:

$$2C_4H_4O_6 \cdot KH + CO_3Ca = C_4H_4O_6 \cdot Ca + C_4H_4O_6 \cdot K_2,$$

worauf durch Chlorcalciumlösung auch letzteres in Calciumsalz umgewandelt wird: $C_4H_4O_6 \cdot K_2 + CaCl_2 = C_4H_4O_6 \cdot Ca + 2KCl$.

Das Kalksalz wird durch Schwefelsäure zerlegt, vom Gips abfiltrirt und (zweckmässig im luftverd. Raume) zur Krystallisation eingedampft.

Die Weinsäure bildet grosse wasserhelle, monocline Krystalle, an denen das Klinodoma [P ∞] nur mit den bei der üblichen Orientirung (die Klinodiagonale auf den Beschauer zu gerichtet) nach rechts gelegenen Flächen erscheint. Die Doppelbrechung dieser Krystalle verhindert zu beobachten, ob schon in denselben die Weinsäure Circularpolarisation aufweist. Die nach vorsichtiger Schmelzung amorph erstarrte Weinsäure besitzt dagegen keine Doppelbrechung mehr, und ist in der Wärme rechtsdrehend, bei tieferen Temperaturen dagegen linksdrehend. Ganz entsprechend hat man beobachtet, dass für wässrige Lösungen die spec. Rechtsdrehung in verdünnten Lösungen am stärksten ist und mit wachsender Concentration rasch abnimmt.

In 100 Theilen Wasser lösen sich bei 0° 115 Theile, bei 20° 140 Theile, bei 100° 343 Theile Weinsäure. In Alkohol löst sie sich weniger leicht, bei 15° in 4 Theilen, und von Aether braucht sie ihr 250faches Gewicht zur Lösung. — Bei raschem Erhitzen schmilzt die Rechtsweinsäure gegen 170° und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur alsbald unter Gasentwicklung.

Bei der trockenen Destillation bildet die Weinsäure neben Wasser namentlich Brenztraubensäure, und Brenzweinsäure, die erstere als primäres, die zweite als secundäres Zersetzungsproduct; nebenher entstehen in kleinerer Menge noch andere Substanzen. Brenztraubensäure erhält man besonders glatt auf Zusatz vom Kaliumbisulfat: $C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$; die Brenzweinsäure entsteht dann weiter durch Condensation von zwei Molecülen Brenztraubensäure: $2\,C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2$.

Erwärmt man Weinsäure mit 10 Procent Wasser während 30 Stunden auf 175°, so geht sie grossentheils in Traubensäure, neben wenig Mesoweinsäure, über; letztere bildet sich in grösserer Menge bei 160—170°.

Stärker oxydirende Agentien spalten in Ameisensäure, Kohlendioxyd und Wasser. Jodwasserstoff reducirt die Weinsäure zu Rechts-Aepfel-, dann zu Bernsteinsäure. Die freie Säure und ihre Salze zersetzen sich leicht in Gegenwart von Wasser und gährungserregenden Pilzen, wobei je nach Art der letzteren und den übrigen Umständen Bernsteinsäure, Buttersäure und niedere Homologen, sowie Kohlendioxyd entstehen.

Die Weinsäure, eine Dioxydicarbonsäure, bildet mehrere Reihen von weinsauren Salzen oder Tartraten: saure Salze $C_4H_4O_6MH$, neutrale Salze $C_4H_4O_6M_2$; basische Salze mit mehrwerthigen Metallen, wie z. B. halb weinsaures Blei $C_4H_4O_6Pb_2O$; trocknet man dieses Salz bei 130°, so verliert es H_2O und geht in das Salz $C_4H_2O_6Pb_2$ über, in welchem alle 4 Hydroxylwasserstoffatome der vierwerthigen Weinsäure durch Metall vertreten sind.

Weinstein. Saures weinsaures Kalium, Kaliumbitartrat, $C_4H_4O_6KH$. Der rohe Weinstein wird zur Reinigung aus heisser sehr verdünnter Salzsäure und dann wiederholt aus siedendem Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) umkrystallisirt. Luftbeständige, weisse rhombische Prismen. In 100 Thln. Wasser von 0° lösen sich 0·32 Thle.,

von 10° 0·40 Theile, von 100° 6·9 Theile Weinstein. Beim Erhitzen verkohlt er unter Gasentwickelung und Aufblähen; im Rückstand verbleibt ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle, zur Darstellung des Kaliums verwendbar. Neutrales weinsaures Kalium, Kaliumtartrat, $C_4H_4O_6K_2$. Durch Neutralisation des Weinsteins mit CO_3K_2, rhombische in Wasser sehr leicht lösliche Prismen. Weinsaures Kalium-Natrium, Seignettesalz, $C_4H_4O_6KNa + 4\,H_2O$. Durch Neutralisation des Weinsteins mit CO_3Na_2 in grossen rhombischen Säulen. Leicht löslich. Weinsaures Natrium-Ammonium, $C_4H_4O_6Na(NH_4) + 4\,H_2O$, mit vorigem isomorph, in 5 Theilen Wasser löslich. Weinsaures Calcium, $C_4H_4O_6Ca + 4\,H_2O$, rhombisch, gewöhnlich als anfänglich amorphes, bald krystallinisch werdendes Pulver; in siedendem Wasser sehr schwer, in kaltem beinahe nicht löslich. Kalkwasser fällt Weinsäure schon in der Kälte. Kalilauge löst Calciumtartrat bei gewöhnlicher Temperatur, scheidet es aber in der Wärme wieder aus. Basisches Magnesiumsalz, $C_4H_4O_6(MgOH)_2 + H_2O$, sandiger Niederschlag, mit Magnesiumsalz und NH_4. Weinsaures Blei, $C_4H_4O_6Pb$, aus Weinsäure und Bleisalzen. Krystallpulver, kaum in Wasser, dagegen leicht in Weinsäure, Ammoniaksalzen etc. löslich; Kochen mit Ammoniak liefert halb weinsaures Blei, $C_4H_4O_6Pb_2O$, und dieses gibt in der Wärme $C_4H_2O_6Pb_2$ (s. o.).

Den basischen Bleisalzen ähnlich constituirt und zugleich als Doppelsalz erscheint das Weinsaure Kupferoxyd-Natron, $C_4H_2O_6Cu_2 + C_4H_2O_6CuNa_2 + 9\,H_2O$, das mit Alkalien keinen Niederschlag gibt, sondern sich erst nach längerem Stehen zersetzt. Weinsaures Silber, $C_4H_4O_6Ag_2$, weisser Niederschlag, am Licht und durch heisses Wasser zersetzlich.

Die Weinsäure bildet zahlreiche Doppelsalze, beispielsweise:

Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein, von der Formel $CO_2K\cdot C_2H_2(OH)_2\cdot CO_2\cdot Sb\overset{\cdot O\cdot}{\underset{\cdot O\cdot}{}}Sb\cdot CO_2\cdot C_2H_2(OH)_2\cdot CO_2K + H_2O$. Man erhitzt 5 Th. Weinstein mit 4 Thln. Antimonoxyd und 50 Thln. Wasser bis zur möglichst vollständigen Lösung, filtrirt heiss, lässt krystallisiren und dampft auch die Mutterlauge noch weiter ein. Langsam verwitternde rhombische Pyramiden, in ca. 3 Thln. Wasser von 100° und 20 Thln. von 8° löslich. Von metallisch süsslichem Geschmack, giftig, brechenerregend; auch als Beize dienend. Bei 200° bildet er ein Salz von der empirischen Formel $C_4H_2O_6SbK$, welches das verlorene Wasser wieder aufnehmen kann.

Borsäureweinstein, $CO_2K\cdot C_2H_2(OH)(O\cdot B:O)\cdot CO_2H$, aus gleichen Molecülen Weinstein und Borsäure, amorphes weisses Pulver, leicht löslich und sauer schmeckend. Aus Borax und Weinstein erhält man den Boraxweinstein (Tartarus boraxatus).

Die sauren Ester, (z. B. Aethylweinsäure, $C_4H_4O_6\cdot(C_2H_5)H$, krystallinisch aber nicht flüchtig) bilden sich schon beim Lösen der Weinsäure in einem Alkohol und Erwärmen; die neutralen (destillirbar) gewinnt man aus weinsaurem Silber und Alkyljodiden oder durch wiederholte Einwirkung von ClH auf ein Gemisch von Weinsäure mit trockenen Alkoholen (indem man das Product zwischendurch im stark luftverdünnten Raume rectificirt). Dimethylester, $C_4H_4O_6(CH_3)_2$, Smp. 48°, Sdp. 280° (760 *mm*), 158° (12 *mm*). Diäthylester, $C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$, flüssig. Sdp. genau wie der vorige. Dipropylester. $C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$, flüssig, Sdp. 303°. — Acetylchlorid ersetzt den Wasserstoff in den beiden alkoholischen Hydroxylen dieser Ester, z. B.: Diacetylweinsäurediäthylester, $C_2H_2(O\cdot C_2H_3O)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, Smp. 67°, Sdp. 298°; auch die freie Diacetylweinsäure ist bekannt, zerfliessliche Krystalle mit 3 H_2O, vom Smp. 58°; aus Weinsäure mit Acetylchlorid (3 Thln.) entsteht beim Kochen zunächst das Diacetylweinsäureanhydrid, $C_2H_2(O\cdot C_2H_3O)_2(CO\cdot O\cdot CO)$, prismatische, an der Luft zu Hydrat zerfliessliche Krystalle.

2. Linksweinsäure (l-Weinsäure) wurde zuerst 1848 von Pasteur durch Zerlegung der Traubensäure, am besten mittels ihres schwerlöslichen Cinchoninsalzes (s. u.) erhalten. Ihre Krystalle zeigen hemiedrische Flächen wie die der Rechtsweinsäure, jedoch in entgegengesetzter Lage. Sie besitzt dieselbe Löslichkeit und das gleiche specif.

Gewicht wie die Rechtsweinsäure. In wässriger Lösung dreht sie die Polarisationsebene genau so viel nach links, als die Rechtsweinsäure das nach rechts thut. Ihr Smp. liegt gleichfalls bei 170°. Die linksweinsauren Salze haben den gleichen Krystallwassergehalt und gleiche Löslichkeit wie die gewöhnlichen rechtsweinsauren Salze, von denen sie sich jedoch durch entgegengesetzte hemiedrische Flächen und durch entgegengesetzte Drehung der Polarisationsebene unterscheiden. Nur gegenüber solchen Substanzen, die selbst optisch activ sind, zeigt die Linksweinsäure ein von der Rechtsweinsäure abweichendes Verhalten, z. B. in den Verbindungen mit Asparagin, Cinchonin, Brucin u. s. f.

3. Traubensäure, (l + d) Weinsäure, $2\,C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Von Kestner 1824 aus rohem Weinstein erhalten; die Zusammensetzung, mit derjenigen der Weinsäure übereinstimmend, ermittelte Berzelius 1829 und lieferte so eines der ersten Beispiele für den wichtigen Begriff der Isomerie. Auch für die erst Jahrzehnte nachher erfolgte Erweiterung dieses Begriffs in stereochemischer Richtung wurde die Traubensäure von grösster Bedeutung, nachdem es bereits 1848 Pasteur gelungen war, die für sich inactive Säure in rechts- und linksdrehende Weinsäure zu spalten (s. u.)

Scheint neben der Weinsäure in Traubensaft fertig gebildet vorzukommen; neben Weinstein hat man daher auch saures traubensaures Kali vorgefunden. Bei der Fabrication der Weinsäure bildet sie sich namentlich dann, wenn deren Lösungen nicht im luftverdünnten Raume, sondern durch überhitzten Wasserdampf oder über freiem Feuer eingedampft werden; die Mutterlaugen enthalten dann beträchtliche Mengen von Traubensäure und inactiver, nicht spaltbarer Mesoweinsäure. Auf derselben Umwandlung beruht auch die beste Darstellungsmethode (Jungfleisch) der Traubensäure, durch Erhitzen von Weinsäure mit Wasser: in einem Autoclav erhält man 1300 *gr.* Weinsäure mit 240 *gr.* Wasser während 48 Stunden auf 180° (kleinere Mengen vgl. S. 231), lässt zwischendurch wiederholt die Zersetzungsgase aus dem Apparat ausströmen, nimmt schliesslich in Wasser auf, filtrirt und dampft bis zur Krystallisation der Traubensäure ein. Einmal unkrystallisirt ist dieselbe rein,

Synthetisch erhält man die Traubensäure neben Mesoweinsäure aus Glyoxal COH · COH mit Blausäure und Salzsäure oder Kalilauge. Aus Dibrombernsteinsäure $CO_2H \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ und feuchtem Silberoxyd bildet sich ein Gemenge von Traubensäure mit Mesoweinsäure. Traubensäure entsteht auch durch Oxydation von Kohlenhydraten, Mannit, Dulcit, Schleimsäure etc. mit Salpetersäure, daneben bisweilen Weinsäure; ferner bei der Oxydation von Fumarsäure mit Chamäleonlösung, wodurch die Maleinsäure Mesoweinsäure liefert.

Die Traubensäure krystallisirt mit Krystallwasser im triklinen System, sich so deutlich von der gewöhnlichen Weinsäure unterscheidend. Sie verwittert langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, verliert das Wasser rasch bei 100—110° und schmilzt dann bei 205—206°, indem sie sich zersetzt und unter Schäumen verflüchtigt. Schwerer löslich wie die Weinsäure, braucht sie bei 20° ihr etwa fünffaches Gewicht Wasser zur Lösung. Hieraus wie aus dem höheren Schmelzpunkte geht hervor, dass die Traubensäure nicht nur als eine Nebeneinanderlagerung, sondern als eine eigentliche Verbindung von Rechts- und Linksweinsäure zu betrachten ist. Bei der trockenen Destillation und bei allen tiefer eingreifenden chemischen Zersetzungen verhält sich die Traubensäure völlig so, wie dieses oben für die Weinsäure bereits angegeben worden ist.

Eine Lösung gleicher Mengen von Rechts- und Linksweinsäure ist optisch inactiv und scheidet bei hinlänglicher Concentration Traubensäure aus; sie ist also geradezu als eine Lösung dieser letzteren zu betrachten, und lässt sich, obwohl Traubensäure sich in wässriger Lösung nachweislich dissociirt, auch durch fractionirte Krystallisation nicht wieder in ihre beiden, vollkommen gleich löslichen Componenten spalten; vielmehr krystallisirt stets zuvor die schwerer lösliche Traubensäure aus.

Die Zerlegung der Traubensäure gelingt dagegen auf indirectem Wege:

1. Durch fractionirte Krystallisation mancher Salze. Vorzüglich hierzu geeignet ist das Natriumammoniumsalz $C_4H_4O_6Na(NH_4) + 4H_2O$, das als traubensaures Salz in Wasser leichter löslich ist, als die entsprechenden weinsauren Salze. Stellt man sich durch Neutralisation von zwei gleichen Mengen Traubensäure, der einen mit Natronlauge, der anderen mit Ammoniak, und nachherige Mischung der beiden Portionen, eine Lösung des genannten Salzes her, dann können sich aus dieser Mischung drei verschiedene Salze ausscheiden, nämlich traubensaures, rechtsweinsaures und linksweinsaures Natrium-Ammoniumdoppelsalz. Da die beiden letzteren (deren Ausscheidung unterhalb 28° erfolgt) durch entgegengesetzt hemiedrische Flächen leicht von einander zu unterscheiden sind, lassen sie sich durch Auslesen von einander, wie von den traubensauren Krystallen trennen. Leichter noch gelingt diese Trennung wenn man auf die eine Seite der Lösung einen Krystall von rechtsweinsaurem, auf die andere einen solchen von linksweinsaurem Doppelsalz einlegt, sodass sich auf jeder Seite nur Krystalle des gleichnamigen Salzes ausscheiden.

2. Während die rechts- und linksweinsauren Salze inactiver Basen gleichen Krystallwassergehalt und gleiche Löslichkeit besitzen, weichen die Salze optisch activer Basen in Bezug auf diese und andere Eigenschaften wesentlich von einander ab. Die Spaltung der Traubensäure (ebenso der inactiven Aepfelsäure etc.) kann demnach auch mit Hilfe der Cinchonin-, Strychnin und ähnlicher Salze ausgeführt werden.

3. Versetzt man eine Lösung von saurem traubensaurem Ammonium mit etwas Phosphorsalz und Sporen von Penicillium glaucum, so zehren die letzteren bei ihrer Entwickelung die Rechtsweinsäure auf, und Linksweinsäure bleibt in Lösung.

Die traubensauren Salze oder Racemate unterscheiden sich von den weinsauren durch das Fehlen hemiedrischer Flächen, oft durch anderen Krystallwassergehalt und grossentheils auch durch geringere Löslichkeit. Das saure traubensaure Kalium ist dagegen leichter löslich als Weinstein; traubensaures Natrium-Ammonium $C_4H_4O_6Na(NH_4) + H_2O$ krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung zwischen 28 und 30° aus, bei tieferen Temperaturen zerfällt es (s. o.) Wie Säure und Salze lassen sich auch die traubensauren Ester durch Zusammenschmelzen ihrer Componenten erhalten; bei der Verdampfung zerfallen sie aber wiederum in dieselben; der Dimethylester schmilzt bei 85° und siedet bei 282°.

4. Inactive Weinsäure, Mesoweinsäure. Wurde zuerst (Pasteur 1853) durch Erhitzen von rechtsweinsaurem Cinchonin auf 170°, neben der Traubensäure, als eine gleichfalls inactive aber nicht spaltbare Modification erhalten. Wenn man unmittelbar nach Ausfällung der Traubensäure (durch überschüssiges Chlorcalcium) filtrirt, scheidet sich nach eintägigem Stehen aus dem Filtrat das Kalksalz der Mesoweinsäure aus. In grösserer Menge erhält man diese letztere auch beim Erhitzen von Rechtsweinsäure mit wenig Wasser unter Druck auf 160°. Die durch synthetische Reactionen gebildete Weinsäure erscheint fast stets als ein Gemenge von Mesoweinsäure und Traubensäure, welches dem bei der Temperatur solcher Processe zwischen den beiden Modificationen bestehenden Gleichgewichtszustande entspricht.

Die Mesoweinsäure gleicht der Traubensäure. Man erhält sie wie

diese beim langsamen Krystallisiren der Lösung von der Zusammensetzung $C_4H_6O_6 + H_2O$ in rectangulären Tafeln, die im Exsiccator verwittern. Erhitzt, verlieren sie das Krystallwasser bei 100° und schmelzen dann bei 143°. Das saure Kaliumsalz ist bedeutend löslicher, wie für die isomeren Modificationen. Das Natrium-Ammoniumsalz der Mesoweinsäure lässt sich nicht in rechts- und linksweinsaures Salz spalten.

Optische Activität und asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Die Schwingungen der Aethertheilchen, die für gewöhnliche Lichtstrahlen nach allen möglichen, senkrecht zur Fortpflanzungsaxe liegenden Richtungen (Ebenen) stattfinden, erfolgen für polarisirte Strahlen nur noch in einer einzigen dieser Richtungen, liegen also in einer Ebene, die man die Polarisationsebene nennt. Tritt ein gewöhnlicher Lichtstrahl in doppelbrechende Krystalle, beispielsweise Kalkspathrhomboëder, ein, so wird er in zwei von der ursprünglichen Richtung (Einfallsrichtung) um verschieden grosse Winkel abweichende Strahlen zerlegt, die beide polarisirt sind; combinirt man nun zwei passend abgeschliffene Spaltungsstücke eines solchen Kalkspathrhomboëders in geeigneter Weise, dann erhält man ein sogenanntes Nicol'sches Prisma, welches von den beiden vorerwähnten polarisirten Strahlen nur einen, und diesen in der Richtung des einfallenden Lichts austreten lässt (der andere wird durch Reflexion von der schrägen Berührungsfläche beider Prismenhälften gegen die Fassung des Prismas beseitigt); der durchgehende Strahl besitzt dann nur noch die halbe Lichtstärke des eingetretenen Lichtbündels.

Lässt man den aus einem solchen, in fester Lage befindlichen Nicol'schen Prisma — dem Polarisator — austretenden polarisirten Strahl durch ein zweites um seine Längsaxe drehbares Nicol'sches Prisma — den Analysator — hindurchgehen, dann erleidet der aus dem Polarisator austretende Strahl, falls beide Prismen (die man in eine röhrenförmige Hülse hinter einander einschalten kann) vollkommen parallele Lage haben beim Durchgang durch den Analysator keine weitere Zerlegung mehr; er tritt aus dem Analysator in seiner Einfallsrichtung wieder aus. Dreht man aber den Analysator in seiner Hülse mittelst eines Griffs um 90°, sodass seine Polarisationsebene diejenige des Polarisators rechtwinklig schneidet, dann wird auch der in den Analysator eintretende polarisirte Strahl von der schrägen Berührungsfläche der beiden auf einander geschliffenen Prismenhälften aus durch Reflexion gegen die Fassung des Prismas beseitigt. Es tritt dann kein Licht aus dem Analysator aus und das Gesichtsfeld erscheint dunkel. Man gewahrt bei fortgesetzter Drehung des Analysators vollständige Verdunkelung des Gesichtsfeldes wie bei 90° auch bei 270°; ein Maximum der Helligkeit dagegen wie bei 0° (der ursprünglichen Parallelstellung) auch bei 180°. Stehen die Polarisationsebenen der beiden Nicols weder parallel noch senkrecht zu einander, dann finden die beiden Erscheinungen, jede für sich in einer vom Drehungswinkel abhängigen Stärke, nebeneinander statt, indem der eintretende polarisirte Strahl in zwei zerlegt wird und man beobachtet dann während der Drehung zu- oder abnehmendes Halbdunkel. Bei messenden Beobachtungen sind die dunkelsten Stellungen für das Auge mit grösserer Schärfe bestimmbar, wie die hellen. Als Lichtquelle verwendet man häufig das gelbe Natrium-(D-)licht, wie es beim Einführen einer Kochsalzperle in die nichtleuchtende Bunsen'sche Flamme erzeugt wird.

Bringt man in die obenerwähnte röhrenförmige Hülse, zwischen den festliegenden Polarisator und den drehbaren Analysator, nachdem man letzteren auf die vollständige Dunkelheit eingestellt hat, gewisse feste krystallisirte Substanzen oder auch manche die in Lösung befindlich sind, dann erscheint das Gesichtsfeld plötzlich wieder hell. Es beruht

dies darauf, dass die aus dem Polarisator kommenden polarisirten Strahlen beim Durchgang durch derartige Krystalle oder Lösungen eine Drehung ihrer Schwingungsebene erlitten haben. Man muss jetzt den Analysator um einen bestimmten Winkel, der an einem Theilkreise des Apparats (Polarisationsapparats) genau ablesbar ist, nach rechts oder nach links drehen, damit die vollständige Verdunkelung wieder eintritt. Dieser Winkel ist ein Maass für die Ablenkung der Polarisationsebene durch die betreffende Substanz, und wird als Drehungswinkel oder Rotationswinkel und die ganze Erscheinung der Drehung der Polarisationsebene als Circularpolarisation bezeichnet. Körper die im Stande sind diese Erscheinung hervorzurufen, nennt man circularpolarisirende oder optisch active, und theilt dieselben in rechtsdrehende oder linksdrehende ein, je nach der Drehung, mit Hilfe deren der bereits anfänglich auf Dunkel eingestellte Analysator das nach Einschaltung der activen Substanz erschienene Licht wieder zum Verschwinden bringt. Körper, die kein Drehungsvermögen aufweisen, nennt man optisch inactiv.

Man kennt zunächst solche Körper, die nur in krystallisirter Form Circularpolarisation zeigen und diese Fähigkeit einbüssen, sobald man sie auflöst oder schmilzt, wie z. B. Quartz, Natriumchlorat, verschiedene Hyposulfate etc., alle regulär oder doch in den optisch einaxigen Systemen (quadratisch resp. hexagonal) krystallisirend, alle mit hemiedrischen oder tetartoedrischen Flächen versehen und in offenbarem Zusammenhange mit der Lage dieser letzteren die Ebene des polarisirten Lichts entweder nach rechts oder nach links ablenkend. Ausserdem kennt man eine noch weit grössere Anzahl von Substanzen, sämmtlich Kohlenstoffverbindungen, welche grösstentheils erst im flüssigen oder gelösten, und falls sie unzersetzt flüchtig sind, auch im dampfförmigen Zustande optisch activ erscheinen; dazu gehören namentlich Pflanzensäuren und Derivate, ferner höherwerthige Alkohole und Zucker oder Kohlenhydrate sowie deren Carbonsäuren, Terpene und Campherarten mit zahlreichen Abkömmlingen, Alkaloide, Eiweisstoffe u. s. f., kurz Glieder der wichtigsten Gruppen der organischen Chemie.

Zuerst nahm Arago (1811) am Bergkrystall Circularpolarisation wahr und bald hernach fand Biot (1815) dieselbe Eigenschaft bei organischen Verbindungen, worauf er die Erscheinung und ihre Gesetzmässigkeit in einer Reihe langjähriger Arbeiten untersuchte. Er fand, dass der Winkel α, um welchen die Polarisationsebene eines Strahls von gegebener Länge gedreht wird, proportional der Dicke l (in Decimetern) der Platte oder der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht ist. Ebenso hängt er von dem kleineren oder grösseren Procentgehalt einer Lösung ab. Der Drehungswinkel hängt ferner ab von der Wellenlänge des durchgehenden Lichts, und wird um so grösser, je kleiner die Wellenlänge dieses Lichts ist. Um endlich Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit mit einander vergleichen zu können, muss man ihren Ablenkungswinkel α durch das specifische Gewicht d der drehenden Flüssigkeit dividiren, damit gleiche Massen activer Molecüle in Betracht kommen. Durch die Messung von α, l und d erhält man den auf die Dichte 1 und die Länge eines Decimeters bezogenen Drehungswinkel einer optisch activen Substanz, oder deren specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]$ aus der Formel $[\alpha]^{\cdot} = \frac{\alpha}{l \cdot d}$; man bezeichnet dasselbe als $[\alpha]_D$ oder $[\alpha]_j$, je nachdem man es auf die Natriumlinie D oder die Uebergangsfarbe j bezieht; bei optisch activen Sub-

stanzen, die man zur Beobachtung ihres Drehungsvermögens in irgend einem indifferenten Lösungsmittel löst, hat man $[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{l \cdot p \cdot d}$; wo p den Gehalt an activer Substanz in 100 Gewichtstheilen der Lösung bedeutet und auf besonderem Wege festzustellen ist. Für jede active Substanz ist das specifische Drehungsvermögen bei der gleichen Temperatur, aber auch nur bei einer solchen, eine constante Grösse; ferner hängt es auch in merklicher Weise von der Natur und Menge des Lösungsmittel ab. Daher sind auch die Versuchstemperatur und der Procentgehalt der Lösung bei Mittheilung des specifischen Drehungsvermögens anzugeben. Eine Aenderung desselben tritt beispielsweise ein bei verschiedener Concentration wässriger Weinsäurelösungen, alkoholischer Campher- oder Terpentinöllösungen, wässriger Zuckerlösungen u. s. w. Der Einfluss des Lösungsmittels auf eine solche Veränderung lässt sich nun durch Beobachtungen an einer Reihe von Lösungen wechselnder Concentration in einer Curve wiedergeben, aus der man das Drehungsvermögen der reinen Substanz (bei genügender Löslichkeit derselben und in Folge dessen hinreichender Curvenlänge) berechnen kann. — Das moleculare Drehungsvermögen [M] eines Körpers erhält man, wenn man das für ihn gefundene [α] mit seinem Moleculargewicht P multiplicirt; zur Vermeidung allzu grosser Zahlen dividirt man das erhaltene Product stets durch 100: es ist also $[M] = \frac{P\,(\alpha)}{100}$. Näheres über den wichtigen Gegenstand findet man in: Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen 1879.

Da es möglich ist, den Procentgehalt einer Lösung (von Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, China-Alkaloiden etc.) aus dem specifischen Drehungsvermögen sehr genau zu ersehen, haben die Methoden zu dessen Bestimmung eine grosse praktische Bedeutung erlangt, sodass zahlreiche Constructionen für den oben im Princip kurz beschriebenen Polarisationsapparat ausgeführt worden sind (Polaristrobometer zur Ablesung des Drehungswinkels in Kreisgraden, mit allgemeiner Verwendbarkeit; Saccharimeter mit empirischer Kreistheilung für Rohrzuckerlösungen).

Von hervorragendem Interesse für die Theorie der Kohlenstoffverbindungen wurde die Circularpolarisation, als es gelang, dieselbe in nähere Beziehungen zur Krystallform und Molecularconstitution der Körper zu bringen.

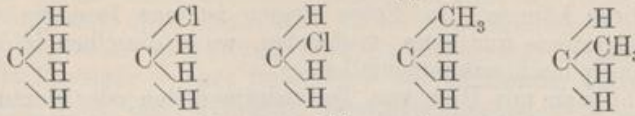
Aus dem bereits oben erwähnten Umstande, dass die organischen Substanzen in ihren Lösungen, wo man eine vollständige Trennung in Molecüle anzunehmen hat, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls zu drehen vermögen, dass ferner auch Dämpfe (Terpentinöl bei 168°, Campher bei 220°) das nämliche Verhalten aufweisen, muss man schliessen, dass die Activität eine Eigenschaft des isolirten Molecüls ist und herrührt von der Anordnung der Atome in demselben.

Nachdem man die Isomerie der gewöhnlichen Weinsäure mit Traubensäure entdeckt hatte (S. 232), wurde festgestellt, dass weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) und traubensaures Kali-Natron gleiche Zusammensetzung, gleiche Krystallform und gleiche Doppelbrechung (denselben Winkel der optischen Axen) besitzen. Nur ein einziger Unterschied liess sich nachweisen: die Lösung der weinsauren Salze zeigt Circularpolarisation, diejenige der traubensauren ist optisch inactiv. Die Antwort auf die Frage, was denn nun die Verschiedenheit dieser Körper bedinge, gab Pasteur, indem er fand, dass die Lösungen der traubensauren Salze sich in der oben (S. 234) angegebenen Weise in links- und rechtshemiedrische Krystalle spalten lassen, deren erstere identisch sind mit den linkshemiedrischen und rechtsdrehenden der gewöhnlichen Weinsäure, während die anderen der damals noch unbekannten, krystallo-

graphisch und optisch entgegengesetzten Linksweinsäure angehörten. Eine Erklärung dieses Phänomens versuchte Pasteur (1860) in seinen „Recherches sur la dissymmétrie moléculaire des produits organiques etc." p. 25, indem er sagte: „Sind die Atome der Rechtsweinsäure wie die Windungen einer rechtsgedrehten Schraube angeordnet, oder befinden sie sich in den Ecken eines irregulären Tetraeders, oder sind sie nach dieser oder jener anderen feststehenden symmetrischen Anordnung vertheilt? Man kann nicht auf diese Fragen antworten. Nur soviel steht mit voller Sicherheit fest, dass eine Gruppirung der Atome in einer asymmetrischen Reihenfolge stattfindet, die kein congruentes Spiegelbild besitzt. Und ebenso gewiss ist, dass die Atome der Linksweinsäure genau die entgegengesetzte asymmetrische Gruppirung bilden." Im Weiteren wurde dann von Hoppe-Seyler, sowie von E. Mulder (1868) auf Grund der Thatsache, dass das Drehungsvermögen organischer Substanzen sich oft in ihren Abkömmlingen wiederfindet, der Gedanke Pasteurs dahin präcisirt, dass die Activität nicht von der Gruppirung aller im Molecül enthaltenen Atome, sondern nur von einer bestimmten Anzahl derselben herrühre. Von unmittelbarem Interesse für den Chemiker wurden derartige Betrachtungen, als sie durch Le Bel (1874) und van't Hoff (1875) in directen Zusammenhang mit der Constitutionsformel gebracht wurden. Le Bel stellte zuerst die Behauptung auf, dass durch die Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit vier unter einander verschiedenen Radicalen ein Molecül von asymmetrischer Formentstehen und in Folge dieser letzteren Drehungsvermögen besitzen müsse. Van't Hoff kam zu derselben Ansicht und stellte — von dynamischen Gesichtspunkten freilich absehend — unter Benützung der hier und da geäusserten geometrischen Anschauung, dass man das Kohlenstoffatom mit seinen vier Affinitäten in ein Tetraeder hinein verlegen könne, eine Hypothese über „die Lagerung der Atome im Raume" auf, welche in Deutschland schon bald darauf durch eine Bearbeitung von Herrmann (1877) allgemeiner bekannt und mehr und mehr berücksichtigt wurde, als es sich herausstellte, dass eine sehr brauchbare Ergänzung der oft nicht mehr ausreichenden Structurformeln vorlag. Diese Hypothese lässt jedoch, wie in der eben genannten Bearbeitung, S. 2, bemerkt wird, diejenigen Fälle von Isomerie, welche als ein Resultat der intramolecularen Bewegung betrachtet werden können, ausser Acht; sie deutet also ein Minimum, nicht ein Maximum der Anzahl von möglichen Isomeriefällen an.

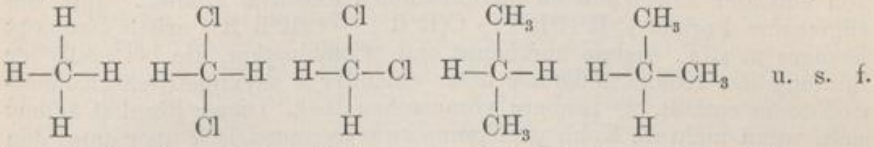
Die Entwicklung der an sich neuen, aber ganz auf der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms und Gleichheit der vier Valenzen unter einander beruhenden Hypothese wurde mit dem Hinweis auf die mitunter zu Tage tretende Unzulänglichkeit der gebräuchlichen in der Ebene dargestellten Structurformeln begründet. Während diese häufig nicht im Stande sind, unzweifelhafte Isomerieen, namentlich für die optisch activen rechts- oder linksdrehenden Substanzen, sowie die denselben ähnlichen inactiven Substanzen (Weinsäure, Milchsäure, Zuckerarten u. s. f.) unter erklärende und einheitliche Gesichtspunkte zusammenzufassen, lassen sie oft eine im Hinblick auf die wirklich vorhandenen zu

grosse Anzahl von Isomerieen zu, sobald man annimmt, dass die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen vier Atome oder Radicale ihre Plätze nicht willkürlich vertauschen können. Bei der typischen Formulirung des Methans



u. s. f.

gelangt man zu zwei isomeren Chlormethylen, zwei isomeren Aethanen u. s. f., was dem Stande unserer Kenntnisse, soweit dieselben mit Sicherheit feststehen, keineswegs entspricht. Auch bei symmetrischer Vertheilung der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in der Ebene des Papiers:

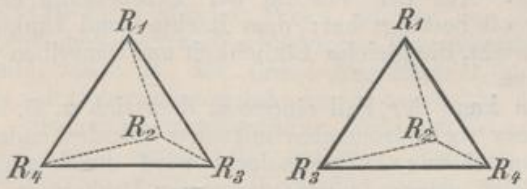


u. s. f.

kommt die theoretische Ableitung von Methanderivaten, im Widerspruch mit den Thatsachen, zu zwei isomeren Dichlormethanen, zwei isomeren Propanen, während hier, wie in den obigen Fällen stets nur ein einziger Repräsentant der betreffenden Molecularformel wirklich bekannt ist.

„Alle diese Schwierigkeiten schwinden, wenn man sich die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines Tetraeders gerichtet denkt, dessen Centrum von dem Kohlenstoffatom selbst eingenommen wird. Alsdann ist das Bestehen von Isomeren für Verbindungen der Formeln $C(R^1)_4$, $C(R^1)_3R^2$, $C(R^1)_2(R^2)_2$ und $C(R^1)_2R^2R^3$ nicht einzusehen, da in diesen Fällen eine Verschiedenheit der relativen Stellung der einzelnen Gruppen sich nicht denken lässt.

Einzig .... in dem Falle, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms durch vier von einander verschiedenen Gruppen gesättigt sind,



führt unsere Betrachtungsweise zur Construction von zwei, und nur von zwei, verschiedenen Tetraedern, welche nicht zur Deckung gebracht werden können, von denen das eine das Spiegelbild des andern ist und die füglich mit dem von Naumann gewählten Namen als enantiomorphe Gestalten bezeichnet werden können. Das heisst: es existiren zwei Isomere der allgemeinen Formel $CR^1R^2R^3R^4$.

Ein Kohlenstoffatom, das sich unter der eben angeführten Bedingung befindet, wollen wir als ein asymmetrisches bezeichnen ....“

Die „einfache Bindung“ zweier Kohlenstoffatome oder Tetraeder erfolgt dieser Vorstellungsweise gemäss nach van't Hoff so, dass dieselben sich in einem gemeinschaftlichen Eckpunkt berühren. Um im

Einzelfalle zu einer Anzahl von Isomeren zu gelangen, die dem Stande unserer Kenntnisse oder der Wahrscheinlichkeit entsprechen, muss man dann weiter annehmen, dass die beiden Tetraeder um eine gemeinschaftliche Axe rotiren können. In Folge dessen ist eine Isomerie zweier solcher Doppelsysteme nur dann vorhanden, wenn dieselben in keiner ihrer Bewegungsphasen zusammenfallen.

Untersucht man mit Hilfe von Tetraedermodellen oder deren Projectionen die beim Auftreten mehrerer unter einander einfach gebundener asymmetrischer Kohlenstoffatome denkbare Zahl von Isomerieen, dann findet man, dass Verbindungen $C(R^1R^2R^3) — C(R^4R^5R^6)$ mit sechs verschiedenen Radicalen in vier durch wechselnde räumliche Lagerung von einander abweichenden Modificationen existiren können. Für die allgemeine Formel $C(R^1R^2R^3) — C(R^4R^5) — C(R^6R^7R^8)$ erhält man acht Isomere u. s. f., sodass überhaupt eine Combination, die bei einfacher Bindung der Kohlenstoffatome unter einander n asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, 2^n Isomere voraussehen lässt. Dieses Resultat ändert sich, wenn mehrere Kohlenstoffatome zwar asymmetrisch aber unter den sättigenden Gruppen mehrere gleich sind, sodass die Structurformel symmetrisch wird. Hierfür hat man den einfachsten Fall $C(R^1R^2R^3 — C(R^1R^2R^3)$; vergleicht man ein, mit vier wechselnden Radicalen in den zwei möglichen, verschiedenen Anordnungen verbundenes (asymmetrisches) Kohlenstoffatom: das eine Mal mit einem Rechtstetraeder, welches man mit + bezeichnet, das andere Mal mit einem Linkstetraeder, welches mit — bezeichnet werden kann, dann kommt man für die vorstehende Formel zu drei wesentlich verschiedenen Reihenfolgen der mit dem Kohlenstoffkern verbundenen Radicale, also zu drei räumlichen Isomeren: Man hat nämlich die Fälle:

$$1)\ \begin{matrix}+\\+\end{matrix} \qquad 2)\ \begin{matrix}-\\-\end{matrix} \qquad 3)\ \begin{matrix}+\\-\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}-\\+\end{matrix}$$

wovon die sub 3) angeführten (durch einfache Umkehrung im Raume) zusammenfallen. Aus der Theorie der Erscheinung ergibt sich, was die Erfahrung oft bestätigt hat: dass Rechts- und Linksform dasselbe specifische Gewicht, die gleiche Löslichkeit und denselben Schmelzpunkt besitzen können.

Ausserdem kann der Fall eintreten, dass sich z. B. die Molecularverbindung einer rechtsdrehenden mit einer linksdrehenden Modification bildet; das entstehende Doppelmolecül wird durch gegenseitige Aufhebung der gleich grossen entgegengesetzten Drehungen optisch inactiv erscheinen, aber unter geeigneten Bedingungen in seine activen Componenten zerlegbar sein — racemische Isomerie (nach Art der Traubensäure). Die racemischen Formen haben bald einen höheren, bald einen niedrigeren Schmelzpunkt als ihre activen Componenten, und zeigen im ersteren Falle eine geringere, im zweiten eine grössere Löslichkeit als die letzteren. Vgl. B. 29, 1394; 1692; u. a. a. O.

Die vorstehenden Sätze lassen sich nun unschwer auf bestimmte Fälle, wie denjenigen der Weinsäure, anwenden. Zunächst sei bemerkt, dass die Erfahrung die Annahme von Le Bel und van't Hoff, wonach alle im flüssigen oder gelösten Zustande optisch activen Kohlenstoffverbindungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in vollstem

Umfange bestätigt hat; dass aber dieser Satz nicht allgemein umkehrbar ist, dass also nicht immer Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen optisch activ zu sein brauchen, ergibt sich schon aus der Betrachtung des oben genannten Falles der Mesoweinsäure. Auch die Hemiëdrie ist nur eine häufige aber keineswegs regelmässige Erscheinung für die Krystalle solcher Substanzen, die in Lösung optisch activ sind.

Ein Blick auf die Formel circularpolarisirender Kohlenstoffverbindungen zeigt deren asymmetrisches durch * hervorgehobenes Kohlenstoffatom: Weinsäure $CO_2H \cdot {}^*CH(OH \cdot {}^*CH(OH) \cdot CO_2H$; Aepfelsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot {}^*CH(OH) \cdot CO_2H$; Milchsäure $CH_3 \cdot {}^*CH(OH) \cdot CO_2H$; Activer Amylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot {}^*CH(CH_3) \cdot CH_2(OH)$.

Fasst man das klassische Beispiel der optisch activen Substanzen, die Weinsäure, näher ins Auge, so erblickt man ohne weiteres die drei Repräsentanten der oben sub 1), 2) und 3) angegebenen Möglichkeiten in der Rechts- und Linksweinsäure sowie der inactiven, nicht spaltbaren Mesoweinsäure; in letzterer sind die 4 Radicale mit den beiden Kohlenstoffatomen in entgegengesetzter Anordnung verbunden, sodass ihre drehende Wirkung sich schon innerhalb des Molecüls aufhebt; die vierte Modification der Weinsäure, die gleichfalls inactive, aber spaltbare Traubensäure ist dagegen, als Verbindung gleicher Molecüle von Rechts- und Linksweinsäure von doppelter Moleculargrösse, mit den vorgenannten Körpern daher in gewissem Sinne polymer (vgl. S. 233).

Auch bei der Aepfelsäure befindet sich die Theorie in vollster Uebereinstimmung mit den Thatsachen, da man eine links- und rechtsdrehende, und ausserdem eine mit Leichtigkeit in jene beiden zerlegbare optisch inactive Säure kennt; da dieselbe aber nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so ist eine optisch inactive und nicht spaltbare Säure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ von vornherein nicht denkbar und in der That auch nicht bekannt (S. 221). — Bei der Milchsäure erklärt sich das Vorhandensein zweier activen, sowie einer inactiven spaltbaren Modification (S. 176 f.) in gleicher Weise, wie bei der Aepfelsäure. — Optisch activ sind auch manche Verbindungen von wesentlich einfacherer Zusammensetzung, wie z. B. der active Amylalkohol (s. o.); ferner ist man neuerdings zur Ueberzeugung gekommen, dass schon die Verschiedenheit der vier an's asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen zur Erzeugung sowohl der optischen Activität, wie stereoisomerer Spiegelbildformen genügt. In diesem Sinne wirksam sind also neben den verschiedenartigsten organischen Radicalen, Wasserstoffatomen und Hydroxylgruppen auch die Amidogruppe, Halogenatome u. s. w. In stereoisomeren Modificationen treten daher auch auf die α-Chlorpropionsäure $CH_3 \cdot {}^*CHCl \cdot CO_2H$, die Dibrombernsteinsäure

$$CO_2H \cdot {}^*CHBr \cdot {}^*CHBr \cdot CO_2H,$$

die Asparaginsäure $CO_2H \cdot {}^*CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ u. s. f.

Während es gelungen ist, nach dem Vorgange Pasteurs zahlreiche inactive Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom zu spalten, hat man dieses bei Verbindungen, welchen ein solches Atom fehlt, nie vermocht. Von besonderem Interesse ist ferner die mit der Theorie in Einklang stehende Wahrnehmung, dass die optische Activität bei Um-

wandlungen activer Körper fortbesteht, solange in den neugebildeten Derivaten noch asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, anderenfalls aber, zugleich mit der Möglichkeit von Isomerieen, verschwindet. So erhält man z. B. aus Rechts- resp. Linksweinsäure bei der Reduction Rechts- oder Linksäpfelsäure, bei fortgesetzter Reduction dagegen aus beiden dieselbe inactive Bernsteinsäure.

Umgekehrt kann man bei Verwendung der gewöhnlichen synthetischen Reactionen leicht von inactiven Verbindungen zu solchen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen gelangen. Derartige Producte mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sind jedoch erfahrungsgemäss fast immer inactiv, weil Rechts- und Linksmodification in gleicher Menge gebildet werden, und sich zu inactiven (racemischen) Doppelmolecülen verbinden. Hat jedoch das Ausgangsmaterial bereits asymmetrische Kohlenstoffatome, so kann der weitere Aufbau quantitativ ganz anders verlaufen, bisweilen scheint sogar die eine der isomeren Verbindungen gar nicht zu entstehen. (B. 27, 3210.) Bei manchen energisch verlaufenden Reactionen gehen ferner active Substanzen in die spaltbare inactive Form über, so z. B. Rechtsweinsäure bei 175° in Traubensäure. Hierauf ist bei Spaltung activer Substanzen, wie der Eiweisstoffe, Rücksicht zu nehmen.

Symmetrische Molecüle mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen wie z. B. $CH_2(OH) — C(R^1R^2) — C(R^1R^2) — C(R^1R^2) — CH_2(OH)$ lassen vier Isomere voraussehen; überhaupt sind für eine Combination von symmetrischer Formel welche n asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, $2^{\frac{n}{2}-1}\left(2^{\frac{n}{2}}+1\right)$ Isomere theoretisch möglich, für den Fall, dass in gerade ist; sonst hat man 2^{n-1}. Wird das Molecül unsymmetrisch, z. B. durch Oxydation einer $CH_2 \cdot OH$-gruppe zu einer CO_2H-gruppe, dann erhöht sich die Zahl der vorauszusehenden Isomerien auf 2^n.

Von grossem Interesse ist in neuerer Zeit durch E. Fischer die Isomerie der Kohlenstoffverbindungen mit drei und vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen (s. u. bei sechswerthigen Alkoholen, Kohlenhydraten etc.) geworden.

Der Traubenzucker, dessen Formel schon seit längerer Zeit $CH_2(OH) \cdot {}^*CH(OH) \cdot {}^*CH(OH) \cdot {}^*CH(OH) \cdot {}^*CH \cdot (OH) \cdot COH$ geschrieben wird, gehört einer Gruppe von 16 stereoisomeren Verbindungen an. Ebenso zahlreich sind die durch vorsichtige Oxydation dieser Aldehydalkohole entstehenden Monocarbonsäuren, während die zugehörigen sechswerthigen Alkohole und Dicarbonsäuren der üblichen Vorstellungsweise nach an beiden Enden des Molecüls symmetrisch sind, sodass in diesen beiden letzteren Fällen nur noch je 10 räumliche Isomere auftreten.

Darstellung der Configuration durch Modelle.

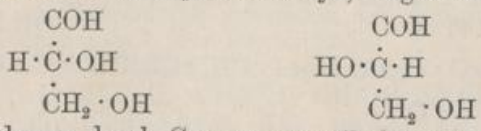
Manche Consequenzen der Lehre vom tetraëdrischen Kohlenstoffatom lassen sich demonstriren mit Hülfe von Tetraëdermodellen, die z. B. massiv aus Holz verfertigt sind. Solche Modelle entsprechen nun zwar der Form, in der mehrere äusserst nutzbringende Gedanken zuerst ausgesprochen worden sind, sie haben jedoch das Störende, dass die Flächen und Kanten der Modelle (also dasjenige was man hauptsächlich an ihnen sieht) für die vorzugsweise gebräuchlichen Ableitungen be-

deutungslos sind, man sich vielmehr das Kohlenstoffatom mit seinen Valenzen ins Innere hineindenken muss. Daher verwendet man jetzt stets Modelle, die aus kleinen Kugeln bestehen, in welche 4 gleich lange starke Drähte (die 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms andeutend) völlig symmetrisch eingesetzt sind, so dass bei Verbindung ihrer Endpunkte ein reguläres Tetraëder entstehen würde. — Noch praktischer sind für manche Zwecke kleine Modelle aus je 4 kurzen Gummischläuchen, deren lichte Weite etwa der Dicke eines Zündholzes gleich ist, und die in der Mitte zusammengelöthet sind; sie erstrecken sich darin gerade so in den Raum, wie die Drähte des älteren Modells. Die Verkettung solcher Gummimodelle vermittelt man durch Stäbchen von Zündholzgrösse, die man in die Schläuche einschiebt; gebundene Atome oder Radicale lassen sich durch ebensolche Hölzchen andeuten.

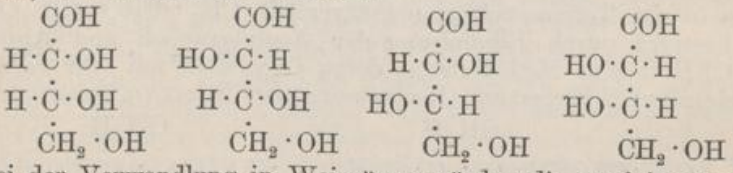
Die zur Unterscheidung optisch isomerer Substanzen ursprünglich gewählten Zeichen + und — werden in der ursprünglichen Anwendung zweideutig, sobald die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome wechselt, wie es z. B. beim Auf- und Abbau der Zucker der Fall ist.

E. Fischer ist daher zum Gebrauch der Modelle zurückgekehrt und hat für die schriftliche Darstellung Projectionen desselben vorgeschlagen, welche als einfache Modification der Structurformeln erscheinen. (B. 24, 2683.).

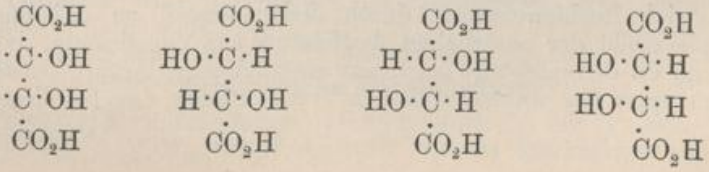
Um die Configuration von Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen darzustellen oder zu ermitteln, legt man ein solches Gummimodell derart auf die Ebene des Papiers, dass alle Kohlenstoffatome in einer geraden Linie sich befinden und dass die in Betracht kommenden Gruppen sämmtlich über der Ebene des Papiers stehen. Durch Projection erhält man dann für die erste „Aldose," welche optische Isomeren bilden kann, den Glycerinaldehyd, folgende beiden Formen:



Lässt man daraus durch Cyanwasserstoffanlagerung die 4 Tetrosen entstehen, so resultiren die Formeln:

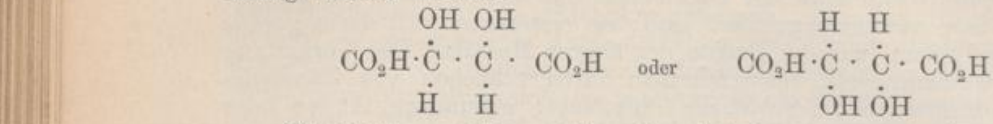


Bei der Verwandlung in Weinsäure würden die zwei inneren Systeme Rechts- und Linksweinsäure, die beiden äusseren dagegen die gleiche inactive Weinsäure geben:



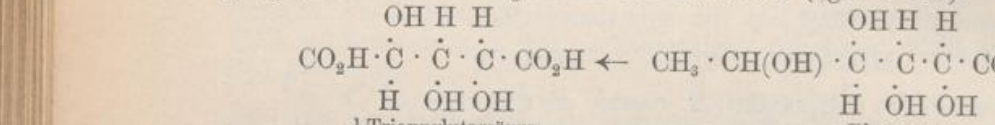
Dass die beiden äusseren Formeln wirklich identisch sind, erkennt man durch Drehung der Zeichnung in der Ebene des Papiers, welche bei allen diesen Projectionen in beliebiger Weise stattfinden darf (B. **27**, 3211.).

Identisch sind daher nicht nur die beiden äusseren Formeln, sondern auch deren durch Drehung um 90° nach rechts oder links bewirkte liegende Schreibweisen, die zum Zweck der Raumersparniss häufig benutzt werden:



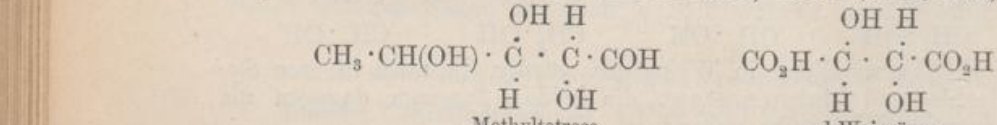
Die beiden mittleren Formeln sind dagegen von einander verschieden und eindeutig, denn durch beliebige Drehung in der Ebene des Papiers, z. B. um den zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen befindlichen Punkt wird man die mit der Kohlenstoffkette verbundenen Radicale (H, OH, CO_2H) niemals zur Deckung bringen können. Welche von diesen Formeln repräsentirt nun die Rechtsweinsäure? Zur Beantwortung dieser Frage hat E. Fischer den folgenden Weg eingeschlagen.

Rhamnose lässt sich durch Oxydation mit Salpetersäure in l-Trioxyglutarsäure (deren Configuration unter Zugrundelegung einer willkürlichen, dann aber Alles weitere bestimmenden Auswahl für die Configuration der d-Zuckersäure bereits früher in ähnlicher Weise festgestellt wurde B. **24**, 1839 u. 2686) umwandeln; legt man die Configurationsformel der l-Trioxyglutarsäure zu Grunde, so hat man (mit Unsicherheit über eine für den vorliegenden Fall gleichgiltige CH(OH)-gruppe) auch die Configuration der Rhamnose (vgl. S. 255):



l-Trioxyglutarsäure — Rhamnose

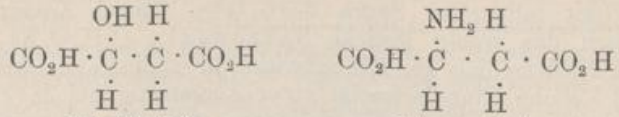
Rhamnose lässt sich nun ferner überführen in Rhamnoseoxim, dieses in ein Tetraacetylrhamnonsäurenitril $CH_3 \cdot (CHO \cdot C_2H_3O)_4 \cdot CN$ und letzteres durch Eliminirung der Acetylgruppen und Abspaltung von CNH in eine Methyltetrose, deren Oxydation mit sehr verdünnter Salpetersäure d-Weinsäure (Rechtsweinsäure) liefert (B. **29**, 1377.):



Methyltetrose — d-Weinsäure

Da sich Rechtsweinsäure durch Jodwasserstoff zu d-Aepfelsäure, dem Spiegelbild der natürlichen Aepfelsäure aus Vogelbeeren, reduciren lässt, und da d-Aepfelsäure auch aus einer Asparaginsäure entsteht, so hat man unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, dass bei diesen Um-

wandlungen keine Configurationsänderungen eintreten, folgende Configurationen:



d-Aepfelsäure d-Asparaginsäure

Aus den vorstehenden Configurationsformeln der d-Weinsäure, d-Aepfelsäure und d-Asparaginsäure ergeben sich dann ohne Weiteres die correspondirenden Configurationen, welche den optisch entgegengesetzten betreffenden Linkssäuren zukommen.

Die Entwickelung der sterischen d-Weinsäureformel lässt sich auch aus dem Vergleich der beiden Thatsachen ableiten, dass d-Weinsäure bei der Oxydation der d-Zuckersäure, dagegen Traubensäure = (d + l)— Weinsäure bei der Oxydation der Schleimsäure entsteht, wenn man die Configurationen der d-Zuckersäure und der Schleimsäure berücksichtigt. — Fumarsäure gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Traubensäure, die isomere Maleïnsäure dagegen Mesoweinsäure: geht man von den sterischen Formeln der Fumarsäure und Maleïnsäure aus, dann kann man sich vorstellen, dass bei Oeffnung einer Kohlenstoffbindung in der Maleïnsäure die beiden Hydroxyle einseitig ans Molecül angelagert werden, also nur Mesoweinsäure entsteht, während die Lösung der Doppelbindung in der Fumarsäure zu gleichviel Molecülen Rechts- und Linksweinsäure führt. In dieselbe Kategorie gehört auch die Synthese der Erythrite (S. 228).

Die Stereoisomerieen des vierwerthigen Alkohols Erythrit $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ decken sich vollkommen mit denen der Weinsäure, da Vertauschung der beiden Carboxylgruppen durch zwei gleichfalls untereinander identische $CH_2(OH)$-gruppen die Configuration des Gesammtmolecüls nicht verändert. Sonach sind drei stereoisomere Erythrite existenzfähig: ein rechtsdrehender, ein linksdrehender (sowie deren synthetisch dargestellte, racemische Verbindung) und ein durch intramolecularen Ausgleich der beiden asymmetrischen Gruppen inactiver Erythrit (der gewöhnliche).

Sobald jedoch der Erythrit durch gemässigte Oxydation in einen Aldehydalkohol $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COH$ übergeht, kommt durch die Verschiedenheit der endständigen Gruppen $CH_2 \cdot OH$ und COH in dem letzten der vorgenannten 3 Fälle ein neues Element der Asymmetrie: dieser Fall bekommt dadurch ein Spiegelbild. das mit ihm nicht mehr zur Deckung gebracht werden kann. Mit anderen Worten: es sind die bereits auf S. 243 formulirten 4 stereoisomeren Aldehydalkohole der vorstehenden Formel möglich (wozu noch deren racemische Verbindungen kommen). Aus denselben Gründen sind auch 3 Trioxybuttersäuren von verschiedener Configuration möglich.

Wichtiger fast noch und vollständiger untersucht, wie in der Weinsäuregruppe, sind die Stereoisomerieen in den Gruppen mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen. Alles vorstehend Angegebene hat auch dort Geltung, indessen ist die Zahl der Stereoisomeren eine entsprechend grössere.

Zweibasische Diketonsäuren.

Tetraoxybernsteinsäure (Dioxyweinsäure), mit 2 Mol. Wasser $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$, entsteht bei der Behandlung von Proto-

catechusäure, Brenzcatechin oder Guajacol mit salpetriger Säure; unter Beobachtung einiger Vorsichtsmassregeln erhält man sie auch aus Nitroweinsäure mit salpetriger Säure (B. **16**, 2920). Durch Zusatz von Soda scheidet sich das wenig lösliche Natronsalz, $C_4H_4O_8Na_2 + 2H_2O$ als weisser Niederschlag ab. Die schwierig krystallisirende und in Wasser sehr leicht lösliche Säure schmilzt unter Zersetzung bei 98° (B. **22**, 2016). Durch Reduction mit Zink und Salzsäure geht die Dioxyweinsäure in ein Gemenge von inactiver Weinsäure und Traubensäure über; umgekehrt lässt sie sich auch durch Oxydation der Weinsäure darstellen.

Durch Behandlung des in Alkohol suspendirten Natriumsalzes mit ClH bekommt man den Dioxobernsteinsäurediäthylester, $C_2H_5CO_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, Sdp. 232°, orangegelbes Oel, das beim Kochen unter Rückfluss Kohlenoxyd abspaltet und zunächst Mesoxalester $C_2H_5CO_2 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, Sdp. 101° unter 15 *mm*, gelbgrünes Oel, und sodann Oxalester $C_2H_5CO_2 \cdot CO_2C_2H_5$ liefert.

Als „Diketonsäure" liefert Dioxyweinsäure mit salpetersauren Hydroxylamin Diisonitrosobernsteinsäure, $CO_2H \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CO_2H$, Smp. 128—130° (unter Zersetzung). Mit Phenylhydrazin (1 und 2 Mol.) gibt sie in salzsaurer Lösung Phenylhydrazone. Löst man 10 Theile Phenylhydrazinsulfosäure in 40 Th. Wasser und der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge, giesst die klare Lösung in eine solche von 5 Th. dioxyweinsaurem Natron in 10 Theilen Wasser und 12 Theilen Salzsäure und erwärmt, dann scheidet sich ein schön gelber, lichtbeständiger Wollenfarbstoff das „Tartrazin" oder „Trinatriumtartrazinat", wobei offenbar zuerst ein Osazon entsteht:

$$CO_2H \cdot C(N_2H \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na) \cdot C(N_2H \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na) \cdot CO_2H,$$

welches alsbald unter Wasserabspaltung in das Tartrazin übergeht, ein unter Ringschliessung entstandenes Pyrazolonderivat:

$$\overline{N : C(CO_2Na) \cdot C(N_2HC_6H_4SO_3Na) \cdot CO \cdot N} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na.$$

Oxaldiessigsäure, Ketipinsäure, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Der Ester dieser Säure entsteht beim Erwärmen von 1 Mol. Oxalsäureester mit 2 Mol. Chloressigsäureester und Zink, oder aus Oxalsäureester und 2 Mol. Essigsäureester in Gegenwart von Natrium (vergl. S. 211), krystallisirt schön und schmilzt bei 77—78°. Mit conc. Salzsäure in der Kälte erhält man die freie Oxaldiessigsäure als ein weisses, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Beim Erhitzen spaltet sie sich ziemlich glatt in Kohlendioxyd und Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

Diacetbernsteinsäureester, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2(C_2H_5) \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2(C_2H_5) \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Jod in absolut ätherischer Lösung auf trockenen Natracetessigester und krystallisirt in rhombischen Tafeln, Smp. 78°. Als γ-Diketonverbindung mit der Gruppe $CO \cdot CHR \cdot CHR \cdot CO$ erleidet die wenig beständige und reactionsfähige Substanz Umwandlungen analog den S. 213 besprochenen. Ihm vollkommen ähnlich verhalten sich die Ester der Diacetglutar- und Diacetadipinsäure. (B. **19**, 2045 u. 47).

Diacetylglutarsäure, $CO_2H \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$; der Aethylester wird durch Condensation von Methylenjodid und Natracetessigester oder von Formaldehyd mit zwei Mol. Acetessigester dargestellt, daher auch Methylendiacetessigester genannt (B. **26**, 877 u. 1087). Abkömmlinge dieses Esters, in denen Wasserstoff der mittleren Methylengruppe durch Alkyle, Phenyl etc. ersetzt ist, erhält man mit anderen Aldehyden. In diesen 1·5-Ketonen wird einer CO- und einer CH_3-gruppe, die sich in der 1·6-Stellung zu einander befinden, sehr leicht Wasser unter Bildung von Tetrahydrobenzolderivaten entzogen, während man andererseits durch Condensation mit NH_3 Pyridinderivate erhält. Vgl. B. **27**, R. 656; **29**, R. 82.

Vierwerthige dreibasiche Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

Citronensäure (Acidum citricum), (Scheele 1784). $C_6H_8O_7 = CH_2(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2(CO_2H)$. Diese im Pflanzenreich sehr verbreitete Säure findet sich in freiem Zustande in den Citronen, in zahlreichen geniessbaren Beerenfrüchten, in der Runkelrübe, den Eicheln u. s. w.

Zur Darstellung lässt man Citronensaft gähren, wodurch er sich klärt, sättigt in der Siedehitze mit Calciumcarbonat und Kalkmilch, filtrirt das ausgeschiedene Calciumcitrat siedend heiss ab, zerlegt es mit verdünnter Schwefelsäure, dampft die erhaltene Lösung von Citronensäure zuletzt auf dem Wasserbade, bis zur Syrupconsistenz ein und krystallisirt die nach dem Erkalten ausgeschiedene Citronensäure nochmals um.

Die Synthese der Citronensäure wurde zuerst mit symmetrischem Dichlorhydrin ausgeführt (Grimaux):

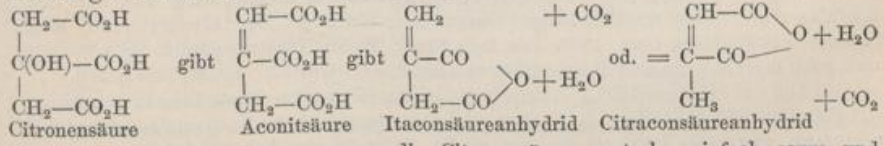
CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2\cdot CN$	$CH_2\cdot CO_2H$
$\dot{C}H(OH)$	$\dot{C}O$	$\dot{C}(OH)\cdot CO_2H$	$\dot{C}(OH)\cdot CO_2H$	$\dot{C}(OH)\cdot CO_2H$
$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2\cdot CN$	$\dot{C}H_2\cdot CO_2H$
Dichlorhydrin	Dichloraceton	Dichloracetonsäure	Dicyanacetonsäure	Citronensäure

Oder man stellt aus Acetessigester durch Chlorirung γ-Chloracetessigester dar:

CH_2Cl	$CH_2\cdot CN$	$CH_2.CO_2H$	$CH_2\cdot CO_2H$	$CH_2\cdot CO_2H$
$\dot{C}O$	$\dot{C}O$	$\dot{C}O$	$\dot{C}(OH)(CN)$	$\dot{C}(OH)\cdot CO_2H$
$\dot{C}H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$\dot{C}H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$\dot{C}H_2\cdot CO_2H$	$\dot{C}H_2\cdot CO_2H$	$\dot{C}H_2\cdot CO_2H$
Chloracetessigester	Cyanacetessigester	Acetondicarbonsäure	β-Oxycyanglutarsäure	Citronensäure

Das Zwischenproduct der zweiten Synthese, die Acetondicarbonsäure, lässt sich umgekehrt aus der Citronensäure durch Abspaltung von CO und H_2O (Erwärmen mit SO_4H_2) gewinnen. Auch bei anderen tiefergehenden Zersetzungen der Citronensäure, wie der Destillation mit Aetzkalk oder der Chlorirung, erhält man Aceton (oder Derivate).

Aus mässig warmen Lösungen krystallisirt die Citronensäure mit 1 H_2O in grossen rhombischen Krystallen, die bei 100° schmelzen, hierauf ihr Krystallwasser verlieren, wieder fest werden und wasserfrei nochmals bei 153—154° schmelzen. Citronensäure löst sich in 0·7 Theilen kaltem Wasser und auch in Alkohol leicht auf. Erhitzt man auf 175°, so geht sie unter Austritt von H_2O in die ungesättigte dreibasische Aconitsäure, $C_3H_3(CO_2H)_3$, über; ein Theil zerfällt dabei in Aceton, 3 CO_2, und H_2O. Steigert man die Temperatur noch höher als 200°, dann zersetzt sich die Aconitsäure und es destilliren die Anhydride der Citracon- und Itaconsäure über, deren letzteres sich bei der Rectification unter Atmosphärendruck ganz in das erstere umwandelt.



Citronensäure — Aconitsäure — Itaconsäureanhydrid — Citraconsäureanhydrid

Als dreibasische Säure vermag die Citronensäure neutrale, einfach saure und zweifach saure Salze, die Citrate, zu liefern, von denen nur diejenigen der Alkalien in Wasser leicht löslich sind. Von den übrigen, für sich in Wasser kaum oder nicht löslichen Salzen z. B. des Calciums, Kupfers u. s. w. werden manche durch die Alkalisalze in lösliche Doppelsalze umgewandelt, aus deren Lösungen (wie auch bei weinsauren Doppelsalzen) die Metalle durch Ammoniak oder Alkalicarbonate nicht gefällt werden.

Durch Gährung des Zuckers mit gewissen Pilzen (Citromyces Pfefferianus etc. entsteht in reichlicher Menge die auch so technisch gewinnbare Citronensäure B. **26**, R. 696; **27**, R. 78.

Neutrales Kaliumsalz, $C_3H_4(OH)(CO_2K)_3 + H_2O$, zerfliessliche Nadeln, in absol. Alkohol nicht löslich. Einfach saures Kaliumsalz, $C_3H_4(OH)(CO_2H)(CO_2K)_2$, monokline Krystalle. Zweifach saures Kaliumsalz, $C_3H_4(OH)(CO_2H)_2(CO_2K + 2H_2O$, grosse luftbeständige Säulen. Calciumsalz, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, wird beim Versetzen von citronensauren Alkalien mit genügend Chlorcalcium ausgefällt und geht beim andauernden Erwärmen der Mischung in krystallinische Form über. Freie Citronensäure wird durch Kalkwasser erst beim Kochen niedergeschlagen; beim Erkalten löst sich die Fällung theilweise wieder auf. Durch citronensaure Alkalien wird citronensaurer Kalk in lösliche Doppelsalze übergeführt, die indessen durch Alkohol fällbar sind: Bleisalz, $(C_6H_5O_7)_2Pb_3 + H_2O$, körnig krystallinisch in der Hitze aus alkoholischen Lösungen von Citronensäure und Bleizucker.

Citronensäuretrimethylester, $C_3H_4(OH)(CO_2CH_3)_3$, durch Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Holzgeist mit ClH. Trikline Krystalle, Smp. 79°. Sdp. unter 16 *mm* bei 176° unzersetzt. Triäthylester, Oel, unter 17 *mm* bei 185° siedend. Bei Einwirkung von Acetylchlorid auf die Ester wird die Hydroxylgruppe acetylirt und man erhält so z. B. Acetylcitronensäureäthylester, $C_3H_4(O \cdot C_2H_3O)(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$, der beim Destilliren in Essigsäure und Aconitsäure zerfällt.

Dreibasische Ketonsäuren.

Oxalbernsteinsäureester, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Durch Condensation von Oxalester und Bernsteinsäureester vermittelst Natriumalkoholat. Siedet unter 16 *mm* nicht ganz unzersetzt bei 155° und zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in CO und Aethenyltricarbonsäureester. (B. **22**, 886; **27**, 797; **28**, R. 418.)

α-Acettricarballylsäureester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)$, Sdp. 175° unter 9 *mm*, aus Chlorbernsteinsäureester und Natracetessigester.

Vierbasische Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

Zahlreiche hierhergehörige Säuren, wie auch solche von noch höherer Basicität, sind, grösstentheils in Form ihrer Ester, synthetisch mit Hilfe von Acetessigester oder Malonester dargestellt worden. In der Natur finden sich diese Säuren oder Verbindungen derselben nicht vor; überhaupt sind die freien Säuren sehr unbeständig oder gar nicht existenzfähig und zerfallen mitunter sofort unter CO_2-abspaltung.

Aethantetracarbonsäure, $CH(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. Der Aethylester entsteht aus $CHNa(CO_2 \cdot CO_2H_5)_2$ und $CHCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$; glänzende Nadeln, Smp. 75°, Sdp. 305°. Mit 2Na gibt er eine reactionsfähige Dinatriumverbindung. Der Methylester bildet farblose Kryställchen, Smp. 138°. Die freie Säure, kleine Nadeln, schmilzt bei 167—169° und geht bei 180° ganz in Bernsteinsäure über.

Säuren $C_3H_4(CO_2H)_4$. Erwähnt seien: Propan-αββγ-tetracarbonsäure $CH_2(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2(CO_2H)$. Der Aethylester entsteht aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und $CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und siedet unter 25 *mm* bei 199—201°, unter gew. Druck (nicht ohne Zersetzung) bei ca. 296°. Die freie Säure ist darstellbar, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt in langen Prismen und gibt gut krystallisirende Salze; sie zersetzt sich bei 151° unter Bildung von Tricarballylsäure.

Methylendimalonsäure, $CH(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. Schmilzt bei 167°, hierbei normale Trimethylendicarbon- oder Glutarsäure gebend.

Säuren $C_4H_6(CO_2H)_4$. Synthetisch werden erhalten: Butantetracarbonsäure, $CH(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, krystallinisch. Gibt Adipinsäure. Aethylidendi-

malonsäure, $CH(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$. Der Aethylester ist ein dickflüssiges Oel, unter 20 *mm* bei 209—212° siedend; die bei der Verseifung abgeschiedene Säure liefert, für sich erhitzt, β-Methylglutarsäure, Smp. 76°.

Tetracarbonsäure, $CH_2(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2(CO_2H)$, existirt wie alle symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren in zwei stereoisomeren Formen. n-Butantetracarbonsäure schmilzt bei 189° und gibt ein Dianhydrid Smp. 248°. h-Butantetracarbonsäure schmilzt bei 236° und gibt ein Dianhydrid Smp. 168°. Durch Umlagerung der Anhydride sind die beiden Stereoisomeren in einander überführbar. Bei Einwirkung verschiedener Reagentien auf die Tetracarbonsäuren kommt man stets zu Producten, die man sich durch Verdoppelung der analogen Bernsteinsäurederivate entstanden denken kann. B. **27**, 1115; 1741; **28**, 882.

Fünfwerthige gesättigte Alkohole, $C_n H_{2n+2} O_5$.

Die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom sieht 4 räumlich isomere fünfwerthige Alkohole $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2(OH)$ und ebenso viele verschiedene Trioxylglutarsäuren, dagegen in Folge grösserer Asymmetrie des Molecüls, nicht weniger wie acht verschiedene Pentosen (von der Structur der Arabinose und Xylose) voraus.

l-Arabit (Pentoxypentan), $C_5H_{12}O_5 = CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2(OH)$ Derselbe wird aus seinem Aldehyd, der Arabinose, durch Reduction vermittelst Natriumamalgams in verdünnter wässriger Lösung unter gleichzeitigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure dargestellt und scheidet sich aus der genau neutralisirten und bis zur Krystallhaut eingedampften Lösung auf Alkoholzusatz aus. Aus heissem Alkohol krystallisirt die in kaltem Alkohol sehr wenig lösliche Substanz in Form von kleinen, zu harten Warzen vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser sind die süssschmeckenden Krystalle sehr leicht löslich. Smp. 102°. Dreht auf Zusatz von Borax das polarisirte Licht deutlich nach links.

Xylit, durch Reduction von Xylose; mit dem vorigen isomer, aber durch völlige Inactivität in Folge intramolecularer Compensation unterschieden. Ueber Darstellung und Oxydation zu einem i-Phenylxylosazon s. B. **27**, 2486.

Adonit, $C_5H_{12}O_5$, ein fünfwerthiger Alkohol aus Adonis vernalis. Sehr leicht in Wasser lösliche Prismen vom Smp. 102°. Der ebenfalls optisch inactive Adonit gehört zur Ribose, aus welcher er auch durch Natriumamalgam entsteht (B. **26**, 633; **27**, 2491).

Rhamnit (normales Pentoxyhexan), $C_6H_{14}O_5 = CH_3 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2(OH)$. Durch Reduction seines Aldehyds, der Rhamnose, mit Natriumamalgam unter Zufügen von Schwefelsäure. Trikline prismatische Krystalle, Smp. 121°. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Chloroform und Aceton schwer, in Aether fast gar nicht. Optisch ziemlich stark activ und rechtsdrehend.

Fünfwerthige Aldehydalkohole oder Pentosen, $C_n H_{2n} O_5$.

Die Pentosen sind den Glucosen (oder Hexosen) $C_6H_{12}O_6$ in vieler Beziehung ähnlich, unterscheiden sich von denselben dagegen u. a. durch ihre Unfähigkeit zu gähren. Man kennt l- und d-Arabinose, Ribose, Xylose und Lyxose, sodass also nur noch die optischen Antipoden der drei letzteren fehlen, deren Eigenschaften vorauszusehen sind.

l-Arabinose, $C_5H_{10}O_5 = CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot COH$, wurde früher irrthümlich für eine Glycose $C_6H_{12}O_6$ gehalten; man gewinnt sie durch Kochen von Kirschgummi (arabisches Gummi liefert vorzugsweise Galactose) mit zweiprocentiger Schwefelsäure, Neutralisiren mit Baryt-

wasser und Eindampfen zuletzt unter Alkoholzusatz. Smp. 160°. Arabinose dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts. Mit Hefe gährt sie nicht, reducirt aber Fehling'sche Lösung. Durch Oxydation mit Brom geht sie in Arabonsäure, $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO_2H$ (s. u.) und mit Salpetersäure in eine linksdrehende Trioxyglutarsäure, $CO_2H \cdot [CH(OH)_3] \cdot CO_2H$ (s. u.) über. Natriumamalgam reducirt zu Arabit. Wie die Glycosen liefert sie bei Einwirkung von Phenylhydrazin ein Osazon, $C_5H_3O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, Smp. 158—160°. Addition von CNH führt zu den beiden isomeren l-Mannon- sowie l-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, oder vielmehr zu deren nicht leicht krystallisirenden Lactonen. Beim Kochen mit Mineralsäuren geht die Arabinose unter Ringschliessung in Furfurol, $C_4H_3O \cdot COH$, über.

d-Arabinose, ist als erste synthetisch gewonnene Pentose (Wohl) aus dem Oxim der d-Glucose (s. d.) durch Abbau erhalten worden; sie ist linksdrehend (B. **26**, 740.)

(d+l)-Arabinose, aus dem Componenten, gibt ein bei 169—170° schmelzendes Osazon, welches auch von dem durch Oxydation des Adonits gebildeten racemischen Zucker geliefert wird. (B. **27**, 2491.).

Ribose, $C_5H_{10}O_5$ die durch Reduction von Ribonsäurelacton (das man durch Umlagerung von l-Arabonsäure erhält) entstehende Pentose (B. **24**, 4220.).

Xylose, Holzzucker, $C_5H_{10}O_5$, aus Holzgummi durch Kochen mit verdünnten Säuren. Der Arabinose sehr ähnlich, aber viel weniger wie diese die Polarisationsebene nach rechts drehend. Das Osazon schmilzt gleichfalls bei 160°. Oxydation führt zu optisch inactiver Trioxyglutarsäure. Reduction liefert den inactiven Xylit. Die Xylose reducirt Fehling'sche Lösung sehr stark, ist aber nicht gährungsfähig. Sie gibt auch Furfurol. Mit CNH gelangt man von der Xylose zur l-Gulonsäure.

Lyxose, $C_5H_{10}O_5$. Diese noch genauer zu charakterisirende Pentose entsteht durch Reduction der Lyxonsäure. Ihre Bildung ist auch durch Abbau der Galactose möglich (B. **29**, 584.).

Rhamnose, Isodulcit, $C_6H_{12}O_5 = CH_3 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot COH$. Dieser Aldehydalkohol ist durch Hydrolyse einiger Glycoside (Hesperidin, Quercitrin, Xanthorhamnin) mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden und bildet schöne glänzende, süss schmeckende Krystalle mit $1\,H_2O$, die bei vorsichtigem Trocknen das Krystallwasser verlieren und gegen 126° schmelzen. Rechtsdrehend. Reducirt Fehling'sche Lösung, aber gährt nicht mit Hefe. Oxydation mit Salpetersäure liefert Trioxyglutarsäure. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 159°, das Osazon bei 180°, das in gut ausgebildeten farblosen Tafeln krystallisirte Oxim bei 128°. Addition von CNH etc. gibt Rhamnosecarbonsäure $C_7H_{14}O_7$, die leicht in ihr Lacton übergeht. Rhamnose liefert beim Kochen mit Schwefelsäure unter Austritt von $3\,H_2O$ Methylfurfurol $CH_3 \cdot \overline{C : CH \cdot CH : C(COH) \cdot O}$. — Stereoisomer mit Rhamnose sind Isorhamnose, (B. **29**, 1961), Chinovose (B. **26**, 2415) und Fucose (aus Fucusarten).

Fünfwerthige einbasische Säuren, $C_nH_{2n}O_6$.

Vier derartige Säuren sind bekannt, und es fehlen also nur noch deren optische Antipoden.

l-Arabonsäure, Tetraoxyvaleriansäure, $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO_2H$ 2 Th. Arabinose werden in 10 Th. Wasser gelöst und mit 4 Thl. Brom oxydirt. Die Salze krystallisiren gut, die freie Säure geht leicht in ihr gegen 98° schmelzendes Lacton $C_5H_8O_5$ über. Erwärmen mit Pyridin verwandelt bis zu einem Gleichgewichtszustand in die stereoisomere linksdrehende **Ribonsäure**, mit Lacton Smp. ca. 76°.

Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$, aus Xylose mit Bromwasser (B. **24**, R. 116).

Lyxonsäure, $C_5H_{10}O_6$, entsteht durch partielle Umlagerung der Xylonsäure mit Pyridin und Wasser. Das rechtsdrehende Lyxonsäurelacton schmilzt bei 114—115° (B. **29**, 581.).

Homolog sind das Saccharin, $CH_2(OH)\cdot\overline{CH\cdot CH\cdot(OH)\cdot C(CO\cdot O)}(OH)\cdot CH_3$, aus Invertzucker und Kalkmilch; bitter schmeckende Prismen, Smp. 161°, liefert mit JH und Phosphor α-Methyl-γ-valerolacton. Isosaccharin, Smp. 95°. gibt bei der Reduction dasselbe Lacton; Metasaccharin, Smp. 142°, entsteht aus dem γ-n- Caprolacton; beide bilden sich auch durch Einwirkung von Kalkhydrat auf Galactose (B. **26**, 1649).

Rhamnonsäurelacton, $C_6H_{10}O_5$, Smp. 151°, aus Rhamnose mit Bromwasser.

Isorhamnonsäurelacton, $C_6H_{10}O_5$, Smp. ca. 152°, durch Pyridinumlagerung aus dem vorigen.

Fünfwerthige zwei- und mehrbasische Säuren.

Trioxyglutarsäuren, $CO_2H\cdot[CH\cdot(OH)]_3\cdot CO_2H$. Möglich sind 2 inactive und 2 active. Eine optisch inactive Modification dieser Säure erhält man durch Oxydation der Xylose; aus Aceton krystallisiren schöne lange Tafeln vom Smp. 152°. Die zweite inactive entsteht durch Oxydation von Ribonsäure. Die linksdrehende Modification der Säure wurde gewonnen durch Oxydation von Arabinose, Rhamnose u. s. w. Hexagonale Täfelchen, Smp. 127°.

Trioxyadipinsäure, $CO_2H\cdot[C_4H_5(OH)_3]\cdot CO_2H$, aus Metasaccharin. Smp. 146° unter Zersetzung. Reduction gibt Adipinsäure.

Saccharonsäure, $CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CO\cdot OH)\cdot CH_3$, aus Saccharin; grosse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, lactonbildend.

Als fünfatomige dreibasische Säuren sind zu nennen die Oxycitronensäure, $C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$, die im Rübensafte aufgefunden und auch künstlich (aus Aconitsäure und ClOH) dargestellt wurde; die isomere Dioxypropenyltricarbonsäure, $C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$, aus Isosaccharin mit conc. Salpetersäure; wenig untersuchte Körper; endlich die Desoxalsäure, $CO_2H\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CO_2H)_2$, aus Oxalester mit Natriumamalgam, schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung in Traubensäure und CO_2 zerfallend.

Eine fünfbasische Carbonsäure, die Propargylpentacarbonsäure, $C_3H_3(CO_2H)_5$, ist in Form ihres durch Malonestersynthese dargestellten Aethylesters bekannt.

Configuration der Zuckergruppe.

Durch Ableitung der Configuration der mehrwerthigen Alkohole, Aldehydalkohole, Oxysäuren und Dicarbonsäuren der Zuckergruppe aus experimentellen Daten hat E. Fischer eine rationelle Systematik dieser Gruppe geschaffen (B. **24**, 1836 u. 2683; **27**, 3211). Ueber diese Darstellung der Versuchsergebnisse durch Projectionsformeln, wie sie der genannte Forscher vorschlägt, ist alles Wesentliche bereits oben (S. 243) gesagt worden.

In der beifolgenden Tabelle, die alle theoretisch möglichen Stereoisomeren enthält, wurde für Zucker und einbasische Säuren von gleicher Configuration nur die Projectionsformel des ersten angeführt, ebenso für Dicarbonsäuren und sechswerthige Alkohole. Die Beziehungen der Dicarbonsäuren zu den Zuckern, welche meist zu zwei (in Folge Ausschaltens der verschiedenen Endgruppen) eine Dicarbonsäure liefern, ergibt sich direct aus der Anordnung.

8 stereoisomere Pentosen $COH \cdot (CH \cdot OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$

1	2	3	4
COH HO·C·H HO·C·H HO·C·H CH_2OH l-Ribose l-Ribonsäure	COH H·C·OH H·C·OH H·C·OH CH_2OH	COH H·C·OH HO·C·H H·C·OH CH_2OH l-Xylose l-Xylonsäure	COH HO·C·H H·C·OH HO·C·H CH_2OH

9	10
CO_2H H·C·OH H·C·OH H·C·OH CO_2H Rybooxyglutarsäure Adonit	CO_2H H·C·OH HO·C·H H·C·OH CO_2H Xylotrioxyglutarsäure Xylit

16 stereoisomere Hexosen $COH \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot CH_2 \cdot OH$

13	14	15	16
COH H·C·OH H·C·OH HO·C·H HO·C·H CH_2OH l-Mannose l-Mannonsäure	COH HO·C·H HO·C·H H·C·OH H·C·OH CH_2OH d-Mannose d-Mannonsäure	COH HO·C·H H·C·OH HO·C·H H·C·OH CH_2OH l-Idose l-Idonsäure	COH H·C·OH HO·C·H H·C·OH HO·C·H CH_2OH d-Idose d-Idonsäure

21	22	23	24
CO_2H H·C·OH H·C·OH HO·C·H HO·C·H CO_2H l-Mannozuckers. l-Mannit	CO_2H HO·C·H HO·C·H H·C·OH H·C·OH CO_2H d-Mannozuckers. d-Mannit	CO_2H HO·C·H H·C·OH HO·C·H H·C·OH CO_2H l-Idozuckersäure l-Idit	CO_2H H·C·OH HO·C·H H·C·OH HO·C·H CO_2H d-Idozuckersäure d-Idit

II. Dulcitgruppe.

27	28	29	30
COH HO·C·H H·C·OH H·C·OH HO·C·H CH_2OH l-Galactose l-Galactonsäure	COH H·C·OH HO·C·H HO·C·H H·C·OH CH_2OH d-Galactose d-Galactonsäure	COH HO·C·H HO·C·H HO·C·H HO·C·H CH_2OH	COH H·C·OH H·C·OH H·C·OH H·C·OH CH_2OH

35	36
CO_2H H·C·OH HO·C·H HO·C·H H·C·OH CO_2H Schleimsäure Dulcit	CO_2H H·C·OH H·C·OH H·C·OH H·C·OH CO_2H Alloschleimsäure (?)

und Pentonsäuren $CO_2H \cdot (CH \cdot OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

5	6	7	8
COH H·C·OH HO·C·H HO·C·H CH_2OH	COH H·C·OH H·C·OH HO·C·H CH_2OH	COH HO·C·H H·C·OH H·C·OH CH_2OH	COH HO·C·H HO·C·H H·C·OH CH_2OH
l-Arabinose l-Arabonsäure		d-Arabinose	Lyxose?

11	12
CO_2H H·C·OH HO·C·H HO·C·H CO_2H	CO_2H HO·C·H H·C·OH H·C·OH CO_2H
l-Trioxyglutarsäure l-Arabit	

und Hexonsäuren $CO_2H \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ **I. Mannitgruppe.** Sorbit

17	18	19	20
COH HO·C·H H·C·OH HO·C·H HO·C·H CH_2OH	COH H·C·OH H·C·OH HO·C·H H·C·OH CH_2OH	COH H·C·OH HO·C·H H·C·OH H·C·OH CH_2OH	COH HO·C·H HO·C·H H·C·OH HO·C·H CH_2OH
l-Glucose l-Gluconsäure	l-Gulose l-Gulonsäure	d-Glucose d-Gluconsäure	d-Gulose d-Gulonsäure

25	26
CO_2H HO·C·H H·C·OH HO·C·H HO·C·H CO_2H	CO_2H H·C·OH HO·C·H H·C·OH H·C·OH CO_2H
l-Zuckersäure l-Sorbit	d-Zuckersäure d-Sorbit

II. Dulcitgruppe.

31	32	33	34
COH H·C·OH H·C·OH H·C·OH HO·C·H CH_2OH	COH H·C·OH HO·C·H HO·C·H HO·C·H CH_2OH	COH HO·C·H H·C·OH H·C·OH H·C·OH CH_2OH	COH HO·C·H HO·C·H HO·C·H HO·C·H CH_2OH
			d-Talose d-Talonsäure

37	38
CO_2H H·C·OH H·C·OH H·C·OH HO·C·H CO_2H	CO_2H HO·C·H HO·C·H HO·C·H H·C·OH CO_2H
l-Taloschleimsäure l-Talit (?)	d-Taloschleimsäure d-Talit

Der Unterschied zwischen der Mannitgruppe und Dulcitgruppe besteht darin, dass in ersterer die beiden Hydroxyle der zwei mittleren Kohlenstoffatome stets auf entgegengesetzter, bei den Gliedern der Dulcitgruppe auf der gleichen Seite stehen. In der Mannitreihe sind alle Alkohole, Zucker und Säuren bekannt.

Die Ableitung der Projectionsformeln für die Glieder der Pentosen- und Mannitgruppe, die durch mehrere Uebergänge experimentell verknüpft sind, geschah durch E. Fischer folgendermaassen. „Die Zuckersäure entsteht aus zwei verschiedenen Zuckern, Glucose und Gulose, und gehört mithin zu den Nummern 25, 26, 35, 36, 37, 38. Davon fallen aber 35 und 36 als inactive Systeme fort, und die Nummern 37, 38 können durch die Betrachtung der Mannozuckersäure ausgeschlossen werden. Dieselbe steht zur Zuckersäure im gleichen Verhältniss wie Man se zur Glucose, und diese beiden Zucker unterscheiden sich, wie aus der Identität der Osazone und aus den Beziehungen zur Fructose oder zur Arabinose zweifellos hervorgeht, nur durch die Anordnung an dem Kohlenstoff, welcher der Aldehydgruppe benachbart ist. Wäre nun Zuckersäure System 37 oder 38, so müsste Mannozuckersäure 35 oder 36 sein. Das ist aber wegen der optischen Activität wieder unmöglich. Somit bleiben für die d- und l-Zuckersäure nur die Formeln 25 und 26 übrig. Da eine Entscheidung über Rechts und Links bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht getroffen werden kann, da ferner die Formeln selbst es zweifelhaft lassen, ob die Reihenfolge von H und OH am einzelnen Kohlenstoffatom im Sinne des Uhrzeigers oder umgekehrt ist, so hat Fischer willkürlich für die d-Zuckersäure die Formel 26 gewählt, weil es zweifellos bequemer ist, nur mit einer Formel zu operiren. Nachdem das geschehen, hört aber jede weitere Willkür auf; vielmehr sind nun die Formeln für alle optisch activen Verbindungen, welche jemals mit der Zuckersäure experimentell verknüpft werden, festgelegt. Der Zuckersäure entsprechen die beiden Aldosen, Glucose und Gulose. Um zu entscheiden, welche von ihnen in der d-Reihe die Formel 19 oder 20 hat, ist es nöthig, auf die Pentosen zurückzugehen. Die erste entsteht durch die Cyanhydrinreaction aus der Arabinose, die zweite aus der Xylose. Dass diese Versuche nur in der l-Reihe ausgeführt wurden, ist für die Beweisführung gleichgiltig. Nimmt man nun aus den Formeln 19 und 20 das asymmetrische Kohlenstoffatom heraus, welches durch die Anlagerung der Blausäure entsteht, so resultiren die Formen

$$\begin{array}{l} \dot{C}OH \\ HO\cdot\dot{C}\cdot H \\ H\cdot\dot{C}\cdot OH \\ H\cdot\dot{C}\cdot OH \\ \dot{C}H_2OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \dot{C}OH \\ HO\cdot\dot{C}\cdot H \\ H\cdot\dot{C}\cdot OH \\ HO\cdot\dot{C}\cdot H \\ \dot{C}H_2OH \end{array}$$

Da nur die zweite eine inactive Dicarbonsäure geben kann, wie es für die Xylose zutrifft, so gehört sie dem optischen Antipoden der natürlichen Xylose und die erste der d-Arabinose. Daraus folgt nun für d-Glucose die Formel 19, für d-Gulose Nr. 20. Weiter ergeben sich die Formeln der Mannose aus den Beziehungen zur Glucose, der Idose aus dem Verhältniss zur Gulose, der Ribose aus den Beziehungen zur Arabinose und der zweiten inactiven Trioxyglutarsäure."

Den Beweis für obige Formeln kann man auch ausgehend von der natürlichen Xylose führen, wobei man zunächst für letztere zu Formel 3, für l-Arabinose zu 5, und für Zuckersäure dann auch wieder zur obigen Formel kommt; hierauf wird alles Andere wie oben abgeleitet.

Im Wesentlichen unabhängig von diesen Betrachtungen ist die Configurationsbestimmung in der Dulcitgruppe. Im Mittelpunkt derselben steht die Schleimsäure, welche mit allen übrigen Gliedern experimentell in Zusammenhang gebracht und ausserdem mit voller Schärfe als inactives System erkannt ist — mithin nur eine der Formeln 35 und 36 haben kann. Rhamnose gibt nun bei der Oxydation active Trioxyglutarsäure, α-Rhamnosecarbonsäure dagegen Schleimsäure: für diese letztere ist mithin Form 36 ausgeschlossen,

da sie nicht mit derjenigen einer activen Trioxyglutarsäure in Einklang gebracht werden kann. Schleimsäure ist mithin Form 35 und weiterhin die beiden Galactosen 27 und 28. Um nun die d- und l-Form richtig auf diese beiden Nr. zu vertheilen, muss man, da Uebergänge zwischen Mannit- und Dulcitgruppe leider noch fehlen, die β-Rhamnosecarbonsäure zu Hilfe nehmen. Dieselbe gibt bei der Oxydation l-Taloschleimsäure. Da letztere zur Schleimsäure im selben geometrischen Verhältniss steht, wie die β-Rhamnosecarbonsäure zur α-Verbindung, so ergibt sich der wichtige Schluss, dass bei der Oxydation der Rhamnose und ihrer Carbonsäuren das Methyl abgespalten wird. Nach Erledigung dieser Frage ist es klar, dass die Rhamnose nur dann l-Trioxyglutarsäure geben kann, wenn sie die Configuration

$$\begin{array}{c} \mathrm{OH\ OH\ H} \\ \cdot\ \ \cdot\ \ \cdot \\ \mathrm{COH \cdot C \cdot C \cdot C \cdot CHOH \cdot CH_3} \\ \cdot\ \ \cdot\ \ \cdot \\ \mathrm{H\ \ H\ OH} \end{array}$$

hat. Daraus ergeben sich weiter die Formeln der Rhamnosecarbonsäuren, der Taloschleimsäuren, sowie der drei Zucker, welche in der Dulcitgruppe stehen.

Die Ableitung der Schleimsäureformel gelingt ebenfalls auf andere Weise.

Sechswerthige Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Die sechswerthigen Alkohole, namentlich Mannit, Sorbit und Dulcit, finden sich häufig in den Pflanzen und sind von besonderem Interesse wegen ihrer nahen Beziehungen zu einer der wichtigsten Gruppen der Kohlenhydrate, den Glycosen (s. d.). Auch bei den sechswerthigen Alkoholen, deren niedrigste $C_6H_8(OH)_6$ schon sechs Kohlenstoffatome enthalten, muss man die 6 Hydroxyle in gleichmässiger Vertheilung auf die einzelnen Kohlenstoffatome annehmen. Aus der Reducirbarkeit dieser Substanzen durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu β-Hexyljodid resp. normalem Hexan C_6H_{14}, folgt ferner, dass sie Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs sind. Es sind daher diese Alkohole als normale Hexaoxyhexane anzusprechen:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH).$$

Die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom lässt nun von solchen Körpern, die vier derartige Kohlenstoffatome enthalten, zehn Isomere voraussehen. Von diesen sind bis jetzt neun bekannt (B. **27**, 1524; **28**, 1975), der l-Talit freilich nur in der racemischen Verbindung.

Von den nahe verwandten, aldehyd- oder ketonartigen Glycosen, aus denen sie durch Reduction entstehen, und in welche sie umgekehrt durch vorsichtige Oxydation übergeführt werden, unterscheiden sich die sechswerthigen Alkohole durch ihre Unfähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung zu Kupferoxydul zu reduciren, oder mit Hefe zu gähren. Das Drehungsvermögen der sechswerthigen Alkohole tritt erst nach Zusatz von borsauren Salzen deutlich hervor.

Die Reduction der Zucker durch Natriumamalgam wird unter andauerndem Schütteln, anfangs in kalter schwefelsaurer, und nur zuletzt in schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur ausgeführt. Aus Aldosen entsteht stets nur 1 Alkohol, bisweilen sogar aus 2 Aldosen derselbe Alkohol, da durch die Reduction ein Grund für Asymmetrie aus dem Molecül entfernt wird; aus umgekehrtem Grunde liefert die Fructose, als Ketose, ein Gemisch von 2 Alkoholen, Mannit und Sorbit; während durch Oxydation dieser

2 Alkohole Fructose zurückgebildet wird. Durch diese einfache Reaction können also nicht nur die beiden Alkohole, sondern auch Traubenzucker (der bei der Reduction Sorbit gibt), Mannose und Fruchtzucker wechselseitig in einander verwandelt werden.

Wichtig für die Abscheidung und Reinigung der Alkohole ist es, dass man sie nach Meunier mit Benzaldehyd condensiren kann zu schwerlöslichen Benzalverbindungen, die auch bei isomeren Alkoholen in den Eigenschaften sehr verschieden sind, und durch Kochen mit verdünnten Säuren die Alkohole regeneriren. Solche Benzalverbindungen fanden Verwendung für die Isolirung von Xylit, Adonit, α-Talit und l-Talit. Näheres hierüber, sowie die Litteratur s. B. **27**, 1530. Ueber Formaldehydverbindungen s. B. **27**, 1892. Ueber Acetonverbindungen s. B. **28**, 1167; 2531.

1. u. 2. Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, gew. Rechts-, Links-, oder inactiver Mannit. Der gewöhnliche d-Mannit (Prout) ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, und besonders in der Manna, dem eingetrockneten Saft der Mannaäsche (Fraxinus ornus) enthalten. Manna findet sich auch in der asiatischen Mannaflechte, die oft vom Winde mitgeführt wird („Mannaregen"). Man gewinnt den Mannit durch Auskochen der Manna mit ihrem halben Gewichte Wasser, und Umkrystallisiren aus wenig Wasser oder aus Alkohol.

Künstlich ist er durch Reduction von d-Mannose oder von Fruchtzucker (d-Fructose) gewonnen worden ($C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$). Aus Wasser krystallisirt bildet er grosse rhombische Prismen, aus Alkohol Nadeln, Smp. 166°. Er löst sich bei 18° in 6·5 Theilen Wasser; sehr schwierig in absolutem Alkohol. Die Lösung, für sich wenig activ, wird bei Gegenwart von Borax stark rechtsdrehend. Erhitzen des Mannits führt zu Mannitan $C_6H_{12}O_5$ und Mannid, $C_6H_{10}O_4$, Smp. 187°.

Vorsichtige Oxydation des Mannits liefert dessen Aldehyd, d-Mannose (s. u., stereoisomer mit dem Traubenzucker), einen Aldehydalkohol von der Formel $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COH$, sowie als Ketonderivat den Fruchtzucker (d-Fructose) $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$. Weitergehende Oxydation liefert Carbonsäuren, wie die zweibasische Zuckersäure.

Wie für andere Alkohole können auch beim Mannit die Hydroxylwasserstoffatome, unter Esterbildung, durch Säurereste ersetzt werden. Mannit-Hexacetat, $C_6H_8(O \cdot C_2H_3O)_6$, mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$. Smp. ca. 120°. Mannit Hexanitrat, $C_6H_8(O \cdot NO_2)_6$, mit Salpetersäure 1·5 und conc. Schwefelsäure. Weisse Nadeln, die bei 68—72° schmelzen, beim Erhitzen verpuffen und durch Schlag heftig explodiren. Mit Basen gibt der Mannit salzartige Verbindungen, wie $C_6H_{14}O_6 \cdot CaO$, $C_6H_{14}O_6 \cdot 3\,CaO$, u. s. w. die aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt und bereits durch CO_2 zersetzt werden.

l-Mannit. l-Mannonsäure (= Arabinosecarbonsäure) gibt bei der Reduction mit Natriumamalgam zunächst die aldehydartige l-Mannose und dann den l-Mannit, welcher dem gewöhnlichen Mannit sehr ähnlich ist, aber bei 164° (uncorr.) schmilzt und sich sehr leicht in Wasser löst.

(d+l) Mannit. Ist identisch mit dem aus synthetischer α-Acrose durch Reduction gewonnenen α-Acrit, auch durch Reduction aus d+l-Mannose oder d+l-Mannonsäure gewinnbar. Dem gew. Mannit sehr ähnlich, Smp. 168°. In Umkehrung seiner letztgenannten Bildungsweise oxydirt Salpetersäure ihn zu d+l-Mannose und dann zu d+l-Mannonsäure, die durch Krystallisation des Strychninsalzes oder Gährung mit Penicillium glaucum in ihre Componenten, d- und l-Mannonsäure, gespalten werden kann. Diese beiden letzteren Säuren liefern das Ausgangsmaterial für weitere Verbindungen der Mannitreihe, theils durch ihre Reducirbarkeit zu d- und l-Mannose resp. Mannit (s. o.), theils werden sie beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° in die stereometrisch

isomeren d- und l-Gluconsäuren übergeführt (s. u.); durch Reduction des d-Gluconsäurelactons endlich bekommt man synthetische d-Glucose (Traubenzucker), s. d.

3. u. 4. **Idit**, $C_6H_8(OH)_6$. Zwei vom gleichartigen (idem) geometrischen Aufbau ihres Molecüls benannte synthetische Alkohole, die durch energische Reduction der d- und l-Idonsäure mit Natriumamalgam erhalten wurden. Für die Isolirung benutzt wurden die mit Benzaldehyd entstehenden gut krystallisirenden Tribenzalidite $C_6H_8O_6(CH \cdot C_6H_5)_3$; sowohl die d- wie l-Benzalverbindung schmolz zwischen 224—228°. Die Idite selbst wurden bisher nur als Syrupe erhalten.

5. u. 6. **d-Sorbit**, $C_6H_{14}O_6 + H_2O$. In den Vogelbeeren aufgefunden und aus seinen syrupartigen Lösungen langsam in Warzen oder Nädelchen krystallisirend. Der Traubenzucker ist ein Aldehydalkohol, welcher dem d-Sorbit entspricht, und denselben durch Reduction liefert; die d-Gluconsäure die zugehörige einbasische und die gew. d-Zuckersäure die zugehörige zweibasische Säure. Bei der Reduction von Fruchtzucker entsteht d-Sorbit in annähernd gleicher Quantität wie d-Mannit. Erhitzt schmilzt er gegen 55°, verliert das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 110°.

l-Sorbit, durch Reduction der l-Gulose resp. des l-Gulonsäurelactons erhalten, ist dem gewöhnlichen Sorbit äusserst ähnlich (B. 24, 536; 2144.).

7. **Dulcit** (Melampyrit), $C_6H_{14}O_6$. Ein mit dem Mannit stereoisomerer und demselben sehr ähnlicher inactiver sechswerthiger Alkohol, der aus der Dulcit-Manna von Madagascar durch Umkrystallisiren derselben mit Alkohol dargestellt wird (Laurent). Aus Milchzucker und Galactose erhält man künstlich den Dulcit durch Reduction mittelst Natriumamalgam. Er bildet häufig zu Krusten vereinigte Prismen vom Smp. 186°, die zu ihrer Lösung etwa 20 Th. kalten Wassers erfordern. Auch in siedendem Alkohol ist er fast unlöslich. Stärkeres Erhitzen liefert Dulcitan. Oxydation mit Salpetersäure liefert Schleimsäure, wodurch die Zugehörigkeit des Dulcits zur Galactose bestätigt wird; intermediär entsteht eine Glycose. Weitergehende Oxydation führt zur Traubensäure.

Dulcit-Hexacetat. $C_6H_8(O \cdot C_2H_3O)_6$, Blättchen vom Smp. 171°.

8. u. 9. d-**Talit**, $C_6H_{14}O_6$, entsteht aus Talonsäure durch die Talose hindurch bei energischer Reduction mit 50 Th. Natriumamalgam, als farbloser Syrup, der mit Benzaldehyd einen charakteristischen Tribenzalhexit, $C_6H_8O_6(CH \cdot C_6H_5)_3$, Smp. 210°, liefert.

(d + l) Talit, $C_6H_{14}O_6$. Man oxydirt Dulcit mit Bleisuperoxyd und Salzsäure und reducirt die hierbei gebildete Hexose alsbald wieder mit Natriumamalgam. Feine, concentrisch gruppirte Nadeln, Smp. 66—67°, sowohl in Wasser, wie in warmem Alkohol sehr löslich (B. 27, 1524.).

Sechswerthige einbasische Säuren. $C_nH_{2n}O_7$.

Die Ableitung dieser Säuren vom normalen Hexan und Auffassung als Pentaoxycarbonsäuren rechtfertigt sich durch ihre Bildungsweisen; sodann werden sie sämmtlich beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in normales Caprolacton $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$

übergeführt. Sämmtliche hierhergehörige Säuren sind hiernach als räumliche Isomere aufzufassen. Ferner treten sie in Uebereinstimmung hiermit in je einer rechts- und linksdrehenden, sowie in einer aus der Vereinigung dieser beiden gebildeten optisch inactiven Modification auf. Im Ganzen sind nach der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom 16 Stereoisomere von der Structur der Pentaoxycapronsäure denkbar, in der Mannitgruppe alle acht, in der Dulcitgruppe bisher drei, zusammen 11, bekannt.

Darstellungsweisen. Die Pentaoxycarbonsäuren lassen sich synthetisch aus den Pentosen (Arabinose, Xylose, Rhamnose) vermittelst CNH gewinnen, wobei jedoch meistens die beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Säuren entstehen:

$$CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot COH \rightarrow CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH(OH) \cdot CN \rightarrow CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H.$$

Die einfachste Darstellungsmethode beruht auf der Oxydation ihrer zugehörigen Alkohole oder Aldehyde vermittelst Chlor- oder Bromwasser ($C_6H_{12}O_6 + H_2O + Br_2 = C_6H_{12}O_7 + 2\,Br\,H$.)

Zu den einbasischen Säuren gelangt man auch durch Reduction der Dicarbonsäuren (B. 27, 3194.).

Die Mannonsäuren lassen sich ferner durch Umlagerung in die Gluconsäuren überführen; von letzteren gelangt man zu den Gulonsäuren und von diesen durch Umlagerung weiter zu den Idonsäuren — alles Glieder der sog. Mannitgruppe. — Galactonsäuren und Talonsäure, die bisherigen Repräsentanten der Dulcitgruppe sind bisher nur unter einander verknüpft. Die Umlagerung beschränkt sich stets auf das mit der Carboxylgruppe verbundene asymmetrische Kohlenstoffatom, sodass nur an diesem eine Aenderung der räumlichen Lagerung eintritt; da die Reaction immer umkehrbar ist, erhält man stets ein Gemisch der beiden Stereoisomeren nach wechselnden Mengen.

Die Spaltung racemischer Säuren in ihre Componenten geschieht am besten durch die Strychninsalze.

Da diese Säuren eine CH(OH)-gruppe in der γ-Stellung zur Carboxylgruppe haben, besitzen sie die geringe Beständigkeit von γ-Oxysäuren und gehen in freiem Zustande unter Wasserabspaltung leicht in ihre Lactone über. Für präparative Zwecke ist es nun von Bedeutung, dass nach E. Fischer diese Lactone durch Natriumamalgam in saurer Lösung unter Wasserstoffaufnahme in Glycosen übergeführt werden. Man hat:

$$\underset{\text{Pentaoxycarbonsäure}}{C_6H_{12}O_7} - H_2O = \underset{\text{Lacton}}{C_6H_{10}O_6}; \quad \underset{\text{Lacton}}{C_6H_{10}O_6} + H_2 = \underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Derart wurden aus den drei Mannonsäuren die entsprechenden Mannosen, aus den drei Gluconsäuren die drei Glucosen, aus Galactonsäure die Galactose dargestellt. Diese Aldehyde kann man dann weiter zu Alkoholen reduciren. Ebenso werden die Lactone der sechswerthigen zweibasischen Säuren in sechswerthige einbasische Säuren umgewandelt.

Energische Oxydation führt diese Säuren dagegen in zweibasische Säuren, die stereoisomeren Tetraoxyadipinsäuren über.

1. **Mannonsäure,** $C_6H_{12}O_7$. Existirt in zwei stereoisomeren Formen und deren racemischer Vereinigung.

d-Mannonsäure (gewöhnliche Mannonsäure) aus d-Mannose (dem Aldehyd des Mannits) durch Oxydation mit Bromwasser; die Säure kann auch direct aus Steinnuss, ohne Isolirung der Mannose gewonnen werden (B. **22**, 3220). Die Reindarstellung geschieht mit Hilfe des bei 214—216° schmelzenden Phenylhydrazids. Das in Lösung rechtsdrehende d-Mannonsäurelacton schmilzt wie die meisten Lactone dieser Gruppe nicht ganz constant zwischen 149—153°; es löst sich leicht in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten in langen glänzenden Nadeln $C_6H_{10}O_6$ auskrystallisirt. Reduction führt zu d-Mannose und d-Mannit.

l-Mannonsäure ist identisch mit der durch Anlagerung von CNH und Verseifen aus Arabinose $C_5H_{10}O_5$ gewonnenen Arabinosecarbonsäure (gleichzeitig entsteht die leichter lösliche l-Gluconsäure); neben der d-Mannonsäure entsteht sie bei der Spaltung der (d+l)-Mannonsäure (s. u.). Ihre Lösung geht beim Erwärmen leicht in die des Lactons über, das sich in Alkohol schwer löst und daraus umkrystallisirt gegen 150° unscharf schmilzt. Es ist dem d-Mannonsäurelacton entgegengesetzt linksdrehend. Das Phenylhydrazid schmilzt gleichfalls bei 214—216°. Reduction des Lactons gibt l-Mannose und schliesslich l-Mannit.

(d + l)-Mannonsäure, durch Vereinigung gleicher Molecüle der beiden vorstehenden Säuren. Das beim Abdampfen einer solchen Lösung in glänzenden langen Prismen auskrystallisirte Lacton schmilzt gegen 155°. Das Phenylhydrazid schmilzt bei 230°. Durch fractionirte Krystallisation des Strychninsalzes kann man die Mannonsäure in ihre Componenten zerlegen. Auch durch Penicillium glaucum wird sie gespalten.

(d + l)-Mannonsäurelacton geht durch Reduction vermittelst Natriumamalgam in (d + l)-Mannose und (d + l)-Mannit über, der mit dem synthetischen aus α-Acrose erhaltenen α-Acrit identisch ist. Umgekehrt kommt man vom (d + l)-Mannit durch Oxydation mit Salpetersäure zu (d + l)-Mannose, und von dieser mit Bromwasser wieder zur spaltbaren (d + l)-Mannonsäure. Hierdurch ist die künstliche Darstellung der sämmtlichen Substanzen der Mannitgruppe ermöglicht worden, da die Mannonsäuren sich durch Erhitzen mit Wasser und Pyridin partiell in die entsprechenden Gluconsäuren (s. d.) umlagern lassen. Oxydation der Mannonsäuren mit Salpetersäure liefert die zweibasischen Mannozuckersäuren (s. d.).

2. **Gluconsäure,** $C_6H_{12}O_7$. Rechts-, Links- und inactive Säure.

d-Gluconsäure (Dextronsäure, Maltonsäure von Hlasiwetz und Habermann) bildet sich am leichtesten aus Glucose (Traubenzucker), ferner aus dessen Condensationsproducten (Rohrzucker, Maltose, Stärke, Dextrin), wenn man dieselben mit Chlor oder Bromwasser oxydirt. Rechtsdrehender Syrup, der beim Erwärmen oder Stehenlassen in das entsprechende Lacton $C_6H_{10}O_6$, Smp. ca. 135°, übergeht. Reduction des Lactons durch Natriumamalgam in saurer Lösung gibt d-Glucose — Synthese des Traubenzuckers durch E. Fischer. Es ist nämlich d-Gluconsäure durch Erhitzen von künstlich erhaltener d-Mannonsäure (vgl. d+l-Mannit,) darstellbar, da jede dieser beiden Säuren durch

Erhitzen mit Wasser und Pyridin (zur Vermeidung einer der Umlagerung hinderlichen Lactonbildung) auf etwa 140° bis zu einem Gleichgewichtszustand in die andere Säure übergeht.

l-Gluconsäure ist aus l-Mannonsäure (= Arabinosecarbonsäure) durch Erhitzen mit Chinolin darstellbar. Aus Arabinose erhält man sie durch Anlagerung von CNH neben l-Mannonsäure, und von dieser ist sie in Folge leichterer Löslichkeit trennbar.

(d + l)-Gluconsäure und deren Lacton entstehen beim Mischen der activen Modificationen in molecularen Mengen.

Wie schon oben bemerkt, liefern die drei Gluconsäuren bei der Reduction die entsprechenden Glycosen; bei der Oxydation gehen sie in die drei sechswerthigen und zweibasischen Zuckersäuren $CO_2H \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot CO_2H$, über.

3. **Gulonsäure**, $C_6H_{12}O_7$. Ist als Rechts-, Links- und inactive Gulonsäure bekannt.

Die Gulonsäuren, deren Name aus einer Abänderung der Benennung Gluconsäuren gebildet wurde, entstehen aus den letzteren auf dem aus der nachfolgenden Zusammenstellung (B. 24, 522) ersichtlichen Wege:

Glucose, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COH$.
Gluconsäure, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$.
Zuckersäure, $COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$.
Glucuronsäure, $COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COH$.
Gulonsäure, $COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$.
Gulose, $COH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$.

Bei der Reduction der Zuckersäure (deren Lacton) wird das schon in der Gluconsäure enthaltene Carboxyl angegriffen und die neue einbasiche Säure (Gulonsäure) enthält demnach das Carboxyl am entgegengesetzten Ende der Kohlenstoffkette, wie die Gluconsäure. Mit Rücksicht auf das Material ist der Versuch mit der gewöhnlichen d-Zuckersäure leicht ausführbar und liefert d-Gulonsäure; der Smp. von deren Lacton liegt bei 180—181° und ist dasselbe aus wenig warmem Wasser oder 50procentigem Alkohol leicht und sehr schön krystallisirbar. Die l-Gulonsäure ist identisch mit Xylosecarbonsäure und demgemäss leicht durch Anlagerung von CNH an Xylose darstellbar; ihr Lacton hat denselben Smp. 181° (corr. 185°) wie die d-Verbindung, sich von dieser nur durch das Auftreten entgegengesetzt hemiëdrischer Flächen unterscheidend. In optischer Beziehung verhalten sich beide Verbindungen gerade entgegengesetzt.

Bei der Reduction der d- und l-Gulonsäurelactone erhält man d- und l-Gulose, verschieden von den Glycosen. — Die Oxydation führt dagegen, wie aus der obigen Zusammenstellung verständlich wird, zu derselben d- und l-Zuckersäure, wie das bei der Oxydation der Glucosen oder Gluconsäuren der Fall ist, indem sich ja Gluconsäuren und Gulonsäuren, wie aus ihren obigen stereometrisch-asymmetrisch aufzufassenden Formeln ersichtlich ist, nur durch die Stellung des Carboxyls unterscheiden. Gluconsäure und Gulonsäure waren das erste Beispiel von stereoisomeren Substanzen, die zu einem identischen Producte führen (indem das Molecül durch Verwandlung der endständigen $CH_2(OH)$-gruppe in COOH symmetrisch wird). Während 16 stereometrisch isomere Pentaoxycarbonsäuren von der Structur der Gluconsäure denkbar sind, reducirt sich diese Zahl auf 10 für die zugehörigen zweibasischen Säuren: unter den letzteren gibt es 6, welche aus je zwei isomeren einbasischen Säuren entstehen können.

4. **Idonsäure**, $C_6H_{12}O_7$. Die d-Idonsäure wird aus d-Gulonsäurelacton durch Umlagerung mit Pyridin bei 140° gewonnen; Brucinsalz, Smp. 190—195°. Die l-Idonsäure

entsteht ebenso; ferner neben der l-Gulonsäure durch Blausäureanlagerung aus l-Xylose, wobei sie vermittelst ihres Brucinsalzes, Smp. 180—185°, isolirt wird. Die Idonsäuren wurden als Syrupe, gemischt mit ihren Lactonen, erhalten. Sie lassen sich partiell wieder in Gulonsäuren umlagern. (B. 28, 1975.)

5. Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$. Ist in der d-, l- und (d + l) Form bekannt. — d-Galactonsäure. Man invertirt Milchzucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und oxydirt mit Brom; aus der entbromten Lösung stellt man d-galactonsaures Cadmium dar. Reiner noch wird die Säure direct aus Galactose erhalten. Sie bildet schwierig krystallisirende kleine Nädelchen, im Vacuum getrocknet $C_6H_{12}O_7$. Dieselben gehen bei 100° glatt in das Galactonsäurelacton über, das so als amorphe gummiartige Masse erhalten wird. Durch Natriumamalgam wird das Lacton in Galactose zurückverwandelt. Salpetersäure oxydirt zu Schleimsäure. Aus Talonsäure entsteht die Galactonsäure beim Erhitzen der ersteren mit Pyridin. — Inactive (d + l) Galactonsäure, durch Reduction von Schleimsäure; das Lacton bildet Aggregate feiner Prismen. (B. 25, 1252). Durch Spaltung vermittelst des Strychninsalzes erhält man aus ihr die der d-Form sehr ähnliche l-Galactonsäure.

6. d-Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$, d-Galactonsäure geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 150° theilweise in die stereoisomere Talonsäure über, die durch das Brucinsalz hindurch gereinigt wird, und deren Cadmiumsalz, unterschiedlich vom galactonsauren, sich auch in kaltem Wasser leicht löst. Talonsäure gibt auch wieder Galactonsäure, bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes. Talonsäure, die man gemengt mit ihrem Lacton als Syrup erhält, gibt bei der Reduction den zugehörigen Zucker, d-Talose; bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine zweibasische Säure, d-Taloschleimsäure.

Rhamnosecarbonsäuren, Rhamnohexonsäure, $CH_3 \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Homolog mit den vorigen Säuren entsteht α-Rhamnosecarbonsäure durch Anlagerung von CNH an Rhamnose; beim Abdampfen ihrer Lösung verwandelt sich die Säure in das krystallinische Lacton $C_7H_{12}O_6$, das gegen 168° schmilzt. Natriumamalgam führt das Lacton in α-Rhamnohexose über, Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) reducirt zu Normalheptylsäure; Oxydation gibt Schleimsäure. Durch Umlagerung mit Wasser und Pyridin geht die α-Säure bis zu einem Gleichgewichtszustand in β-Rhamnosecarbonsäure über, deren Lacton gegen 138° schmilzt, die bei der Reduction β-Rhamnohexose, und bei der Oxydation l-Taloschleimsäure liefert.

Aldehydsäure $C_nH_{2n-2}O_7$.

Intermediär zwischen den Alkoholsäuren $C_6H_{12}O_7$ (den Gulonsäuren) und den Zuckersäuren ist die **Glucuronsäure**, $COH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2H$. Eine basische Aldehydsäure, die wie der Name andeutet, als Spaltungsproduct durch Kochen mit verdünnten Säuren aus verschiedenen vom thierischen Organismus im Harn abgeschiedenen Producten gewonnen wurde. Die syrupförmige Säure geht beim Erwärmen leicht in ihr Lacton $C_6H_8O_6$ über, grosse süsschmeckende Tafeln. Smp. 169°. In Betreff der Oxydation und Reduction s. o. S. 260.

Sechswerthige Aldehydalkohole und Ketonalkohole, sowie deren Condensationsproducte: „Kohlenhydrate".

Unter der Bezeichnung „Kohlenhydrate" umfasste man seit geraumer Zeit eine der wichtigsten Gruppen der organischen Chemie, zu welcher der Rohrzucker und dessen hydrolytische Spaltungsproducte Trauben- und Fruchtzucker, der Milchzucker, die Stärke, das Glycogen, die Cellulose und andere Substanzen von nicht geringerer Bedeutung gehören. In den natürlich vorkommenden Gliedern dieser Gruppe findet man in der Regel sechs Kohlenstoffatome oder ein Vielfaches hiervon,

mit Sauerstoff und Wasserstoff nach dem gleichen Verhältnisse verbunden, in welchem diese Elemente im Wasser auftreten, woher die obige Bezeichnung rührt. Im Pflanzenreich sind solche Substanzen ausserordentlich verbreitet und übernehmen dort eine Reihe der wesentlichsten Functionen; mehrere derselben finden sich auch im Thierkörper vor. Die Systematisirung und experimentelle Bearbeitung der einfachsten Zucker, der Glycosen, weist nur noch wenige Lücken auf. Einen Ueberblick über das ganze Gebiet gibt indessen wohl vorläufig noch immer am besten die Eintheilung in Mono- und Polysaccharide:

Monosaccharide (Monosen) oder Glycosen.	Disaccharide, (Biosen) Zuckerarten	Trisaccharide, (Triosen)	Polysaccharide
$C_6H_{12}O_6$.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_{18}H_{32}O_{16})n$	$(C_6H_{10}O_5)n$
Mannose	Rohrzucker	Raffinose	Stärke
Glucose (Traubenzucker)	Milchzucker	Stachyose	Dextrin
Gulose	Maltose	Melezitose	Inulin
Galactose			
Fructose (Fruchtzucker)	Trehalose		Glycogen
Sorbinose	Melibiose		Gummi
			Cellulose

Die Glycosen $C_6H_{12}O_6$, welche wie die meisten wasserlöslichen Kohlenhydrate neutral reagirende, geruchlose, süss schmeckende Substanzen sind, stehen in der nächsten Beziehung zu den sechswerthigen gesättigten Alkoholen, dem Mannit, Sorbit und Dulcit $C_6H_{14}O_6$, in die sie durch Reductionsmittel (Natriumamalgam) übergeführt werden können. Der Mannose und Fructose entsprechen der Mannit, der Glucose und Gulose der Sorbit, der Galactose der Dulcit. Chlor- oder Bromwasser oxydiren die Glycosen zu einbasischen, Salpetersäure zu zweibasischen Säuren (Tetraoxyadipinsäuren). Da die Glycosen die Fähigkeit zeigen, alkalische Metallsalzlösungen (besonders Kupfer- und Silbersalze) zu reduciren, sowie mit zwei wichtigen Reagentien auf Aldehyde oder Ketone, dem Phenylhydrazin und Hydroxylamin, sich unter Wasseraustritt zu condensiren, betrachtet man sie als Aldehydalkohole oder Ketonalkohole.

Mit Rücksicht auf ihre Beziehungen zu den sechswerthigen Alkoholen, ihre Oxydirbarkeit zunächst zu einbasischen, dann zu zweibasischen Carbonsäuren und ihr gesammtes übriges Verhalten sind Mannose, Glucose, Gulose, Idose, Galactose und Talose als stereoisomere Aldehydalkohole $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COH$ zu formuliren, Fructose und Sorbinose dagegen als Ketonalkohole $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH)$. In diesen Formeln sieht man vier, resp. drei asymmetrische Kohlenstoffatome, welche als die Ursache räumlicher Isomerieerscheinungen zu betrachten sind (S. 251). Im Zusammenhange mit diesen asymmetrischen Kohlenstoffatomen befindet sich auch das optische Drehungsvermögen der Kohlenhydrate; dasselbe hängt in seinem Betrage, wie auch sonst von der Concentration und Temperatur der Lösungen ab, und ändert sich ausserdem häufig für frischbereitete Lösungen, die „Birotation" zeigen, beim längeren Stehen.

Die eigentlichen Zuckerarten oder Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$ werden als Condensationsproducte der Glycosen aufgefasst, in welch' letztere sie sehr leicht durch Wasseraufnahme bei der „Inversion", dem Kochen mit verdünnten Säuren, zerfallen. Hierbei erhält man aus einem Molecül $C_{12}H_{22}O_{11}$ stets zwei Glycosemolecüle, welche voneinander verschieden oder auch identisch sein können:

$C_{12}H_{22}O_{11}$ (Rohrzucker) $+ H_2O = C_6H_{12}O_6$ (d-Glucose) $+ C_6H_{12}O_6$ (d-Fructose.)
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (Milchzucker) $+ H_2O = C_6H_{12}O_6$ (d-Glucose) $+ C_6H_{12}O_6$ (Galactose.)
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) $+ H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$ (d-Glucose.)

Die Umkehrung dieses seit Jahrzehnten bekannten Processes, also der vollständige synthetische Wiederaufbau des Rohrzuckers selbst und der übrigen Disaccharide ist bis jetzt noch nicht gelungen, während die Synthese der meisten wichtigen Glycosen hat ausgeführt werden können (s. u.). Der Rohrzucker reducirt alkalische Kupferlösung nicht mehr und verbindet sich auch nicht mit Phenylhydrazin, so dass in demselben die Aldehyd- und Ketongruppe seiner Componenten verändert sein dürfte. Dagegen sind sie mindestens noch theilweise im Milchzucker und der Maltose vorhanden, die sich in den angegebenen Punkten den Glycosen noch gleich verhalten. Während hiernach die Constitution des Rohrzuckers noch festzustellen ist, führte die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Milchzucker und die chemischen Eigenschaften der weiter resultirenden Producte, schliesslich der Zerfall des Lactosons $C_{11}H_{20}O_{11}$ beim Erwärmen mit Säuren in Glucosen und Galactose zu der Ansicht, im Milchzucker sei die Aldehydgruppe der Glucose intact und diejenige der Galactose durch Anhydridbildung verändert. Man hat:

Milchzucker:

$$\underset{\text{Galactoserest}}{CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot[CH(OH)]_2\cdot CH\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot COH}$$
$$\qquad\qquad\qquad

heit lässt sich nur sagen, dass in einzelnen Fällen z. B. bei der Cellulose, das Molecül aus einer sehr grossen Anzahl von C_6-gruppen unter Wasseraustritt gebildet ist.

Gährungserscheinungen.

Die Spaltung von Kohlenhydraten erfolgt nicht nur beim Kochen mit verdünnten Säuren, sondern auch unter dem Einfluss der ungeformten Fermente oder Enzyme. Es sind das eiweissartige Körper von nicht genauer bekannter Zusammensetzung, wie die Diastase des Malzes, die sich beim Keimen des Getreides bildet, das Emulsin, welches in den Mandeln enthalten ist, das Myrosin des schwarzen Senfs; ferner das Ptyalin des Speichels und das Pepsin des Magensafts; hierher gehört auch das eigenthümliche Ferment, das aus dem Hefepilz gewonnen und als Invertin bezeichnet wurde. Diese Fermente lösen sich alle in Wasser, sehr viele auch in Glycerin. Aus solchen Lösungen werden sie durch Alkoholzusatz niedergeschlagen. Die Elementarzusammensetzung dieser amorphen Fällungen gleicht sehr derjenigen der Eiweissstoffe und Peptone; man weiss indessen nicht ob dieselben chemische Individuen sind; ungewiss ist auch, ob der eigentlich wirksame Bestandtheil nicht nur einen kleinen Theil des untersuchten Niederschlags bildet. Die Einwirkung derartiger Fermente auf Kohlenhydrate — wie auch auf andere Substanzen — erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser; der Rohrzucker zerfällt, wie bei der Einwirkung verdünnter Säuren, in d-Glucose und d-Fructose; die Stärke wird in Maltose und Dextrin gespalten; hier findet Wasseraufnahme zweifellos statt, aber vielleicht ist dieses auch da wenigstens vorübergehend der Fall, wo die Endgleichung, die nur das Ausgangsmaterial und die Endproducte angibt, das nicht ausdrücklich fordert, wie bei der alkoholischen Gährung, der Buttersäure- und Milchsäuregährung (s. u.). Durch das Pancreasferment werden die Nahrungsstoffe zur Resorption vorbereitet: unter Wasseraufnahme spaltet sich das Stärkemehl in lösliche Kohlenhydrate, die Fette in Fettsäuren und Glycerin, die Eiweisstoffe werden peptonisirt.

Der Mechanismus der Fermentwirkung ist vorläufig noch in Dunkel gehüllt. Stets vollzieht sich dabei die Umsetzung eines labileren Atomcomplexes in ein oder mehrere stabilere Systeme und es wird Wärme in Freiheit gesetzt, die in vielen Fällen direct nachweisbar ist und nur ausnahmsweise (z. B. beim Zerfall des unlöslichen Stärkemehls in lösliche Producte) von der Lösungswärme der neugebildeten Producte überwogen wird. Ueber den Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme vgl. B. **27**, 2985 u. 3479; **28**, 1429.

Enger begrenzt als der weite Begriff der ungeformten, ist derjenige der organisirten Fermente: es sind das niedrige chlorophyllfreie lebende Organismen — Pilze und Bacterien — welche die seit den ältesten Zeiten als Gährungserscheinungen bekannten und benutzten chemischen Veränderungen gelöster organischer Substanzen veranlassen. Man unterscheidet namentlich Sprosspilze, die sich durch Knospung fortpflanzen, wie die Hefepilze; Spaltpilze oder Schizomy-

ceten, wie die Milchsäure- und Buttersäurebacterien; Schimmelpilze, welche die Verwesung bei Sauerstoffzutritt veranlassen.

Einen in praktischer Hinsicht höchst wichtigen Zerfall erleiden die Glycosen durch die Einwirkung der Hefepilze (Saccharomycesarten). Die hierbei stattfindende alkoholische Gährung liefert als Hauptproducte Alkohol und Kohlensäure, indem die Glycose zu 94—95 Proc. nach der Gährungsgleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ zerfällt; daneben entsteht sehr wenig Fuselöl, Glycerin (2·5—5 Proc.) und Bernsteinsäure (0·4—0·7 Proc.). Nur durch etwaige Anwesenheit von Spaltpilzen kann auch noch Essigsäure, Milchsäure u. s. w. in Spuren gebildet werden. Ein kleiner Theil (0·8—1·5 Proc.) des vergährenden Kohlenhydrats vermehrt ferner das Hefengewicht.

Sehr leicht vergähren mit Bierhefe die d-Glucose (Traubenzucker), d-Fructose (Fruchtzucker) und Mannose; Galactose auf Zusatz von Nährlösung (Abkochung von Bierhefe) gleichfalls vollständig, obwohl langsamer; weniger leicht dagegen die Sorbinose. Von den Biosen $C_{12}H_{22}O_{11}$ vergährt die Maltose direct. Der Rohrzucker erleidet dagegen die Gährung erst nach der Inversion (Hydrolyse), die unter Bildung von gleichen Molecülen d-Glucose und d-Fructose durch das in der Hefe enthaltene „Invertin" langsam, durch verdünnte Säuren rasch erfolgt. Stärkehaltige Stoffe (z. B. Kartoffelbrei) werden in der Technik meist durch die Diastase des Malzes invertirt, worauf sie gährungsfähig sind. Die Bierwürze und Branntweinmaische werden durch die Bierhefe (Saccharomyces cerevisiae), der Traubensaft durch die Weinhefe (S. ellipsoideus) vergohren. — Die Bierhefe besteht aus ovalen Zellen von etwa 0·01 *mm* Durchmesser; die noch kleinere Weinhefe zeigt elliptische Formen. Die durch Sprossung entstandenen Tochterzellen lösen sich nach erfolgtem Wachsthum von der Mutterzelle ab. Um normale Gährungen zu erzielen, stellt man zweckmässig Reinculturen der Hefe (unter der Bakterienbildung ungünstigen Umständen) her. Näheres über das Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen s. B. 27, 2031.

Die Gährung erfolgt in 10- bis 15- (selbst noch in 20-) procentigen Zuckerlösungen bei Temperaturen von 5—40°, am raschesten bei 30—35°; zur Einleitung derselben ist Sauerstoffzutritt erforderlich, hernach verläuft sie auch obwohl dann weniger energisch bei Luftabschluss. Den für ihren Lebensprocess unentbehrlichen Stickstoff nimmt die Hefe am leichtesten aus Peptonen und Amidoverbindungen auf, doch können auch Ammoniaksalze denselben liefern. Nothwendig für das Gedeihen der Hefe sind ferner Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali und Magnesia.

Zuckerlösungen, sowie Traubensaft u. s. w. vergähren nicht, wenn die darin enthaltene Hefe durch Erhitzen auf Siedetemperatur (mindestens aber auf 60°) getödtet wurde; ebenso erfolgt kein Zutritt von Hefezellen aus der Luft und die Gährung unterbleibt, wenn man die Luft durch Baumwolle filtrirt. Die Gährung wird durch eine stärkere Concentration der Zuckerlösung oder einen 15 Proc. übersteigenden Alkoholgehalt, ferner durch die Anwesenheit von Aether verhindert; desgleichen durch Cu-, Pb-, Ag-, Hg-salze, durch Antiseptica wie Phenole, Salicylsäure, Borsäure, CS_2, SO_2; endlich durch freie Fettsäuren, Mineralsäuren und Alkalien.

Gleichfalls von Wichtigkeit für die Chemie der Kohlenhydrate sind

die Spaltpilze (Schizomyceten, Bakterien), deren Fortpflanzung durch Spaltung erfolgt. Sie sind, wie schon die Sprosspilze, einzellige chlorophyllfreie Organismen von mannigfaltiger Form, wegen ihrer Kleinheit (0·001—0·003 *mm*) in der Luft sehr verbreitet. Die Bakterien bewirken die Fäulniss organischer Substanzen und verursachen ansteckende Krankheiten wie Typhus, Cholera, Phtise. Gegen Antiseptica sind sie sehr empfindlich, durch Wärme oder Kälte werden sie jedoch weniger angegriffen als die Hefepilze.

Hierher gehört der Essigpilz, Mycoderma aceti (vgl. S. 135).

Von den Milchsäurebakterien werden, durch die Milchsäuregährung, Glycosen und Milchzucker in Milchsäure zerlegt: $C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$.

Die Milchsäure (S. 176) zerfällt dann unter dem Einfluss des Buttersäurepilzes weiter in Normalbuttersäure (S. 137), CO_2 und H_2:

$$2\,C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2.$$

Die weitgehendsten Veränderungen werden von den Schimmelpilzen, wie z. B. Penicillium glaucum, hervorgebracht: durch diese erfolgt Oxydation der Kohlenstoffverbindungen zu Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak, resp. Salpetersäure.

Glycosen oder Hexosen $C_6H_{12}O_6$ (Monosaccharide).

Im weiteren Sinne des Worts betrachtet man neuerdings als „Glycosen" alle Körper mit der Gruppe $\cdot CO \cdot CH(OH)$. Von ähnlich zusammengesetzten Aldehyd- oder Ketonalkoholen mit 4, 5, 7 und 8 Kohlenstoffatomen unterscheiden sich die Glycosen $C_6H_{12}O_6$ durch ihr Gährungsvermögen, welches man dagegen auch bei analog zusammengesetzten Substanzen mit 3 oder 9 Kohlenstoffatomen wiederfindet, wonach die Hefe von sämmtlichen Glycosen $C_nH_{2n}O_n$ diejenigen bevorzugt, deren Kohlenstoffatomzahl entweder drei, oder ein Multiplum hiervon ist ($nC_3H_6O_3 = nC_2H_6O + nCO_2$ ist hiernach die allgemeinste Gleichung für alkoholische Gährung).

E. Fischer hat mit Hilfe der von ihm und Anderen gewonnenen Versuchsergebnisse die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms als Grundlage für die Classification dieser Substanzen benutzt. (S. 251) Die Stellung der wichtigeren Glycosen zwischen den ihnen entsprechenden sechswerthigen Alkoholen und sechswerthigen Säuren ergibt sich aus der beifolgenden Tabelle.

Die Glycosen wurden meist in krystallisirter Form, als leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Substanzen erkalten. In Lösung lenken sie die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts oder links ab; die Stereoisomeren (Spiegelbildformen) der natürlich vorkommenden Glycosen wurden künstlich dargestellt und durch Verbindung correspondirender Rechts- und Linksformen auch die racemischen erhalten. Ueber die Erkennung der einzelnen Glycosen und ihrer Derivate vgl. B. **27**, 3204.

Vorkommen und Darstellung. Mehrere Glycosen (von γλυκύς süss) sind in freiem Zustande im Pflanzenreich, besonders in den reifen Früchten, sehr verbreitet; von grosser Bedeutung für ihre Gewinnung

Alkohole: $CH_2(OH)[CH(OH)]_4CH_2(OH)$	Aldehydalkohole: $COH[CH(OH)]_4CH_2OH$.	Ketonalkohole: $CH_2(OH)CO[CH(OH)]_3CH_2(OH)$	Einbas. Säuren: $CO_2H[CH(OH)]_4CH_2(OH)$	Zweibas. Säuren: $CO_2H[CH(OH)]_4CO_2H$
d-Mannit	d-Mannose	d-Fructose	d-Mannonsäure	d-Mannozuckers.
l-Mannit	l-Mannose	l-Fructose	l-Mannonsäure	l-Mannozuckers.
d-Idit	d-Idose	—	d-Idonsäure	d-Idozuckersäure
l-Idit	l-Idose	—	l-Idonsäure	l-Idozuckersäure
d-Sorbit	d-Glucose, d-Gulose	(Sorbinose)	d-Gluconsäure, d-Gulonsäure	d-Zuckersäure
l-Sorbit	l-Glucose, l-Gulose		l-Gluconsäure, l-Gulonsäure	l-Zuckersäure
Dulcit	d-Galactose, l-Galactose		d-Galactonsäure, l-Galactonsäure	Schleimsäure
Talit	Talose		Talonsäure	Taloschleimsäure

ist sodann die im Vorausgehenden besprochene hydrolytische Spaltung der Di- und Polysaccharide. Künstliche Bildungsweisen sind folgende:

1. Die Synthese der α-Akrose oder (d + l)-Fructose durch Condensation von Formaldehyd und Glycerinaldehyd. Aus dieser Akrose stellte E. Fischer den Mannit, Traubenzucker und Fruchtzucker künstlich dar.

2. Das beste Verfahren zur Darstellung mancher neuer Zucker ist die Reduction der einbasischen Säuren, die als Lactone zur Verwendung kommen (B. **23**, 373; **27**, 3190). Der Ausbau der Zuckergruppe hängt daher von der Synthese dieser Säuren (S. 258) ab.

3. Durch vorsichtige Oxydation der mehrwerthigen Alkohole kommt man zu Aldehyd- und Ketonalkoholen. Brom und Natriumcarbonat führt zu beiden Körperclassen, Salpetersäure empfiehlt sich zur Darstellung reiner Aldehydalkohole.

4. Die Spaltung inactiver Zucker wird durch Bierhefe ausgeführt; so wurden z. B. l-Mannose, l-Glucose, l-Galactose, l-Fructose aus den inactiven Formen gewonnen.

5. Durch Einwirkung von verdünnten Alkalien geht jede der 3 Glycosen: Glucose, Mannose und Fructose bis zu einem Gleichgewichtszustand in die beiden anderen über (B. **28**, 3078).

1. Als mehrwerthige Alkohole zeigen die Glucosen folgende Reactionen:

Die Anzahl der in einem Kohlenhydrat befindlichen Hydroxyle kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid festgestellt werden: es findet dann fast stets Ersatz sämmtlicher Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen statt und deren Anzahl lässt sich in dem gereinigten Product durch Verseifen mit titrirten Alkalien bestimmen. Man kann auch die Acetylverbindungen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spalten und die destillirte Essigsäure titriren. Benzoylchlorid gibt Benzoylester.

Wirkt Salpeterschwefelsäure auf die Kohlenhydrate ein, so bilden sich Salpetersäureester, unzutreffend auch als Nitrokörper („Nitrocellulose") bezeichnet. Chlorsulfonsäure gibt mit den Kohlenhydraten, wie mit den Alkoholen, Aetherschwefelsäuren.

Die Fähigkeit vieler Kohlenhydrate sich mit Metalloxyden, wie Kalk, Strontian, Baryt zu „Saccharaten" zu vereinigen, erinnert an die Alkoholatbildung. Sie findet bei der Gewinnung und Reindarstellung der Kohlenhydrate mehrfach Verwendung.

2. Die Aldehyd- oder Ketongruppe der Glucosen gibt Veranlassung zu folgenden Reactionen:

Durch Reduction vermittelst Natriumamalgam gehen sie in die correspondirenden sechswerthigen Alkohole über (S. 255).

Oxydation der aldehydartigen Glucosen vermittelst Chlor- oder Bromwasser führt zu hydroxylirten Monocarbonsäuren $CH_2(OH)\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot CO_2H$, wie Gluconsäure und Mannonsäure (s. d.). Salpetersäure oxydirt zu Bicarbonsäuren $CO_2H\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot CO_2H$ wie Zuckersäure und Schleimsäure. Die ketonartigen Glucosen erleiden Spaltung, ganz wie die Ketone.

Ueber Verbindung mit Alkoholen, Mercaptanen und Ketonen, s. u. Glucoside.

Blausäure lässt sich den Glycosen leicht hinzuaddiren (Kiliani), indem Nitrile (ev. Paare von Stereoisomeren) entstehen, die 1 Kohlenstoffatom mehr enthalten. Durch Verseifung liefern diese Nitrile Oxysäuren, welche letzteren bei der Reduction in Fettsäuren von bekannter Constitution übergehen. Hierauf beruht die Möglichkeit, eine Zuckerart auf ihre Constitution zu untersuchen.

d-Glucose (Traubenzucker), Aldehydalkohol, liefert so Normalheptylsäure:

d-Glucose: $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COH$;

Nitril der Glucosecarbonsäure: $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)(CN)$;

d-Glucosecarbonsäure: $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COOH$;

Normalheptylsäure: $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$.

Ganz wie der Traubenzucker verhalten sich die stereoisomeren Glycosen.

d-Fructose (Fruchtzucker) als Ketonalkohol führt zur Methylnormalbutylessigsäure:

d-Fructose $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH)$;

Nitril der Fructosecarbonsäure: $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2(OH)$;

d-Fructosecarbonsäure $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(COOH)\cdot CH_2(OH)$;

Methylnormalbutylessigsäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)(COOH)$.

Von wesentlichster Bedeutung für die Synthese vielwerthiger Aldehydalkohole ist es, dass die hydroxylirten Carbonsäuren (als γ-Oxysäuren) leicht in schön krystallisirende Lactone übergehen, welche letzteren von Natriumamalgam in kalter schwefelsaurer Lösung mit Leichtigkeit in Aldehydalkohole (Glycosen etc.) übergeführt werden.

Charakteristisch für manche Kohlenhydrate, sowie trefflich geeignet zu ihrer Abscheidung aus unkrystallisirbaren Syrupen ist das Verhalten gegen **Phenylhydrazin**, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$. Wird 1 Mol. der Glycose in concentrirter wässeriger Lösung mit 1 Mol. Phenylhydrazin gemischt, so scheiden sich Phenylhydrazone aus:

$$\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5\cdot N_2H_3} = \underset{\text{Glycosephenylhydrazon}}{CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5} + H_2O.$$

Es sind das farblose krystallinische Substanzen, die durch concentrirte Salzsäure unter Rückbildung von Glycose leicht zersetzt werden.

Erwärmt man die Glycosen (oder Milchzucker und Maltose) mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin, dann entstehen die intensiv gelben leicht krystallisirenden Osazone, z. B. gibt d-Glycose das Phenylglucosazon (B. **23**, 2117.):

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_5\cdot N_2H_3 = \underset{\text{d-Phenylglucosazon}}{C_6H_{10}O_4(N_2H\cdot C_6H_5)_2} + 2H_2O + H_2.$$

Bei der Osazonbildung wird in dem zunächst entstandenen Phenylhydrazon eine der CO-gruppe benachbarte CH(OH)-gruppe auch zur CO-gruppe oxydirt und nun condensirt sich diese neugebildete CO-gruppe mit einem weiteren Phenylhydrazinmolecül (während der austretende H_2 ein Molecül $C_6H_5\cdot N_2H_3$ zu Anilin $C_6H_5\cdot NH_2$ und NH_3 reducirt). Somit geht bei der Osazonbildung der Complex $\begin{matrix}\cdot CH(OH)\\ \cdot CO\end{matrix}$ in $\begin{matrix}\cdot C:N_2H\cdot C_6H_5\\ \cdot C:N_2H\cdot C_6H_5\end{matrix}$ über; aus den oben gegebenen Formeln des Traubenzuckers und Fruchtzuckers, welche sich nur durch die Stellung der Carbonylgruppe unterscheiden, erklärt sich sofort, dass diese

beiden Glycosen ein und dasselbe Phenylglucosazon $CH_2OH(CH\cdot OH)_3\cdot C{:}N_2H\cdot C_6H_5$
$HC{:}N_2H\cdot C_6H_5$
liefern. Aber auch die d-Mannose gibt gleichfalls dasselbe Osazon, weil bei dessen Bildung das von der Configuration der d-Glucose abweichende asymmetrische Kohlenstoffatom seine Asymmetrie verliert. Zu je identischen Osazonen führen daher, wie nachgewiesen, auch Gulose und Idose, Galactose und Talose, ferner die Pentosen Arabinose und Ribose, die Heptosen α- und β-Glucoheptose, α- und β-Galaheptose u. s. f. (B. **27**, 3210.)

Osone endlich entstehen aus den Osazonen durch Lösen in rauchender Salzsäure bei gelinder Wärme und Abkühlen alsbald unter Wasseraufnahme und Abspaltung von (salzsaurem) Phenylhydrazin:

$$CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot C(N_2H\cdot C_6H_5)\cdot CH(N_2H\cdot C_6H_5)\ \text{(Glucosazon)} + 2H_2O =$$
$$CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot CO\cdot H\ \text{(Glucoson)} + 2C_6H_5\cdot N_2H_3.$$

Man trennt vom ausgeschiedenen Phenylhydrazinchlorhydrat, neutralisirt die Salzsäure mit Bleiweiss, filtrirt wiederum vom Chlorblei ab und zersetzt die nunmehr sich ausscheidende Bleiverbindung des Osons vermittelst Schwefelsäure in der genau erforderlichen Menge. Glucoson und die anderen Osone bilden farblose, in der Kälte meist erstarrende Syrupe, welche die Fehling'sche Lösung reduciren und mit essigsaurem Phenylhydrazin die Osazone äusserst leicht zurückbilden. Sie verbinden sich unter Wasseraustritt mit aromatischen Diaminen, ebenso mit Blausäure, erleiden dagegen keine Gährung.

Die Reduction der Osone zu Glycosen erfolgt leicht durch Zinkstaub und Essigsäure; das Glucoson wird so völlig in Fruchtzucker $CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot CH_2(OH)$ übergeführt. Dieses Verfahren führt mithin vom Traubenzucker zum Fruchtzucker, also von Aldehydalkoholen zu Ketonalkoholen.

Mit Hydrazin resp. dessen Hydrat condensiren sich die Glycosen zu Aldazinen: $2C_6H_{12}O_6 + N_2H_4 = C_6H_{12}O_5 : N\cdot N : O_5H_{12}C_6$ und ebenso gibt ein Mol. Zucker mit 1 Mol. Hydrazid einfache Condensationsproducte. Mit einem Ueberschuss des Hydrazids bekommt man weitergehende Condensationsproducte:

$$C_6H_{12}O_6 + 4NH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 = C_6H_6O_2(N\cdot NHCOC_6H_5)_4 + 4H_2O + 3H_2$$

wobei der nascirende Wasserstoff aus dem überschüssigen Hydrazid Amid und Ammoniak bildet. Die neu gebildete Substanz „Glucosebenzosazon" enthält 4 Hydrazidreste und hat die Constitution:

$$CH(:N_2H\cdot COC_6H_5)\cdot[C(:N_2H\cdot COC_6H_5)]_3\cdot CHOH\cdot CH_2OH.$$

Die Abspaltung von 4 Mol. Benzhydrazid vermitttelst concentrirter Säuren bietet die Möglichkeit, zu neuen Osonähnlichen Substanzen, resp. durch deren Reduction zu neuen Zuckern zu gelangen (Davidis 1896).

Später als dasjenige der Hydrazine und erst in jüngster Zeit wurde das Studium der Oxime der Glycosen in Angriff genommen. Das Oxim des Traubenzuckers wird leicht mit Hilfe von alkoholischer Hydroxylaminlösung erhalten: Glucosoxim krystallisirt in feinen Nädelchen, löst sich sehr leicht in Wasser, dagegen schwer in absolutem Alkohol; Smp. 137.5° (B. **26**, 730). Ebenso gelangt man zum Oxim des Fruchtzuckers, Nädelchen, Smp. 118°. Das Oxim der Galactose bildet eine schon in kaltem Wasser schwer lösliche, weisse krystallinische Substanz, Smp. 175—176° (B. **20**, 2673.).

Acetylirt man das Glucosoxim vermittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, dann erhält man das Pentaacetylgluconsäurenitril, aus welchem durch Kalilauge (glatter durch ammoniakalische Silberlösung) Blausäure abgespalten wird; aus der so erhaltenen Pentoseacetylverbindung spaltet man mit Hilfe von Salzsäure die Acetylgruppen ab, und bekommt durch weitere Reinigung die (mit Rücksicht auf die künstliche Darstellung der Glucose gleichfalls synthetische) d-Arabinose: Abbau des Traubenzuckers (B. **26**, 730).

d-Glucosoxim $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH{:}N(OH)$;
Pentaacetylgluconsäurenitril $CH_2(O\cdot C_2H_3O)\cdot[CH(O\cdot C_2H_3O)]_4\cdot CN$;
d-Arabinose $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$.

Ueber Ammoniakderivate der Pentosen und Hexosen, vgl. B. **28**, 3082. Diese krystallisirenden Substanzen, die Osamine, verlieren NH_3 schon in wässriger Lösung, noch leichter an der Luft.

Aldehydalkohole oder Aldohexosen.

1. u. 2. Mannose, $C_6H_{12}O_6 = COH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2(OH)$. Die Mannose existirt in einer rechts-, einer linksdrehenden und einer inactiven Form und ist der Aldehyd des sechswerthigen Alkohols Mannit.

d-Mannose wurde zuerst aus gewöhnlichem Mannit durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen und fast gleichzeitig beobachtete man ihr Auftreten (neben Traubenzucker) beim Kochen des Salepschleims mit verdünnten Säuren. Zu einer bequem zugänglichen und gut charakterisirten Substanz wurde sie als es gelang, sie aus den bis dahin für Cellulose gehaltenen Reservestoffen zahlreicher Pflanzen (Palmen, Liliaceen u. s. w.) namentlich aber aus der Steinnuss (resp. den bei der Steinnussknopffabrication abfallenden Spähnen) durch Behandlung mit wässriger Säure darzustellen (B. **22**, 609; 1155; 3218). Aus d-Mannonsäure kann man sie durch Reduction gewinnen. d-Mannose wurde erst neuerdings krystallisirt erhalten (B. **29**, R. 425).

In Wasser leicht lösliche Substanz, welche das polarisirte Licht nach rechts ablenkt, alkalische Kupferlösung reducirt und mit Hefe gährt. Natriumamalgam führt d-Mannose leicht in d-Mannit über; mit Wasser bei 140° bildet sich Furfurol; mit Salzsäure Lävulinsäure und Huminsubstanzen. Durch Oxydation mit Bromwasser entsteht d-Mannonsäure. Mit CNH erhält man Mannoheptonsäure. Phenylhydrazin liefert das durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnete Mannosehydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, das jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt (gegen 200°) besitzt. Osazon $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Smp. 210°; identisch mit d-Glucosazon.

l-Mannose durch Reduction des l-Mannonsäurelactons (Arabinosecarbonsäure), als farbloser in Wasser sehr leicht löslicher Syrup, der d-Mannose vollkommen ähnlich, aber linksdrehend, Derivate der l-Reihe liefernd und schwierig gährend (B. **23**, 373).

(d + l) Mannose aus (d + l) Mannonsäurelacton, farbloser in Wasser leicht löslicher Syrup, der abgesehen von der optischen Inactivität sich wie d- und l- Mannose verhält. Da die d-Mannose von Bierhefe sehr rasch, die l-Mannose dagegen sehr langsam von Bierhefe vergohren wird, bleibt letztere bei Vergährung der (d+l)-Mannose übrig.

3. u. 4. Die **Glucose** kann als Aldehyd des sechswerthigen Alkohols Sorbit aufgefasst werden, und ist gleichfalls in einer rechts-, einer linksdrehenden und einer inactiven Form bekannt.

d-Glucose oder **Traubenzucker** (Dextrose, Stärkezucker, Krümelzucker) $C_6H_{12}O_6 = COH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2(OH)$. Derselbe ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, besonders in den süssen Früchten, in denen er stets von einer äquivalenten Fruchtzuckermenge begleitet wird. Der Honig enthält mehr Glucose als Fructose. In starkem Maasse tritt die Glucose bei der Harnruhr (Diabetes mellitus) im Harne auf, welcher bis zu 10 Proc. davon enthalten kann. Ausserdem findet sie sich in der Leber, dem Chylus, dem Blut u. s. w. Durch hydrolytische Spaltung entsteht sie aus Rohrzucker, Stärke, Cellulose; ferner aus vielen Glycosiden. Synthetisch wurde die Glucose von E. Fischer durch Reduction der d-Gluconsäure dargestellt. (Näheres s. bei d-Gluconsäure und bei d + l-Fructose).

Zur Darstellung der Glucose im Grossen empfiehlt sich mehrstündiges Kochen von Stärke (10 Thle) mit Wasser (20 Thln) und Schwefelsäure (1 Thl.) unter Druck; man neutralisirt hierauf vermittelst Calciumcarbonat, filtrirt vom Gyps ab, entfärbt durch Thierkohle und dampft die Lösung ein. Das Handelsproduct (Stärkezucker) enthält meist 60—61 Proc. Glucose, 20—21 Proc. einer nicht vergährbaren, stark rechtsdrehenden Substanz (Gallisin $C_{12}H_2O_{10}$) und 18 Proc. Wasser. Es liefert durch Umkrystallisiren aus Weingeist ein reines Präparat mit 1 Mol. Wasser. — Um sofort reine Glucose zu erhalten, mischt man 600 cc. 80procentigen Alkohols mit 20 cc. rauchender Salzsäure, trägt etwa 300 *gr* fein pulverisirten Rohrzucker ein, indem man die Temperatur während der Lösung auf 25° hält. Allmählich krystallisirt dann die Glucose aus. — Aus Honig gewinnt man die Glucose durch Ausbreiten auf porösen Platten, wobei die Fructose abgesaugt wird; man wäscht schliesslich noch mit wenig Alkohol.

Das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ ist monoclin hemimorph und an der Luft, sowie über Schwefelsäure unterhalb Zimmertemperatur, beständig; bei langsamer Erwärmung verliert es das Wasser ohne Aenderung seines Aussehens; in Folge dessen schmilzt es auch je nach der Schnelligkeit des Erhitzens etwas verschieden bei 80—86°. Bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Theil Wasser annähernd sein Gewicht Hydrat. Aus Methyl- oder Aethylalkohol, sowie aus concentrirten wässrigen Lösungen bei 30—35° erhält man wasserfreie Glucose $C_6H_{12}O_6$ in sehr feinen Nadeln, bei langsamer Ausscheidung auch in gut ausgebildeten rhombisch hemiedrischen Krystallen vom spec. Gew. 1·54 und dem Schmelzpunkt 146°. Bei 170° tritt Wasserabspaltung, oberhalb 200° völlige Zersetzung ein. Absoluter Alkohol löst die Glucose äusserst wenig, verdünnter in der Wärme sehr reichlich. In Aether, Kohlenwasserstoffen etc. löst sich die Glucose ebensowenig wie die meisten anderen Kohlenhydrate; aus ihrer weingeistigen Lösung wird sie durch Aether gefällt. Der Procentgehalt wässriger Glucoselösungen lässt sich durch Bestimmung des specifischen Gewichts annähernd ermitteln. Enthalten 100 cc. einer wässrigen Lösung 10 *gr* Glucose, so ist das spec. Gew. 1·0381; für 50 *gr* ist es 1·1863 u. s. f.

Eine frisch bereitete wässrige Lösung von Glucose zeigt „Birotation" in hervorragender Weise; denn unmittelbar nach der Auflösung ist ihre spec. Drehung $(\alpha)_D$ = nahezu 100°, dieselbe sinkt jedoch rasch, um nach 24-stündigem Stehen oder ¼stündigem Sieden constant zu bleiben. Enthalten 100 *gr* der Lösung p *gr* wasserfreier Glucose, so hat man bei 17°: $(\alpha)_D = 52{\cdot}30° + 0{\cdot}018796\ p + 0{\cdot}00051683\ p^2$.

Der Traubenzucker hat einen zweimal weniger süssen Geschmack wie der Rohrzucker; er findet Verwendung zum Gallisiren des Weines, mehr noch in der Bierindustrie zur Vermehrung des Alkoholgehaltes. Ferner zum Petiotisiren, indem man die Trester mit Glucoselösung übergiesst und gähren lässt. Glucose dient als Ersatz von Malz, von Honig, zur Fabrication von Zucker-Couleur.

Durch Reduction vermittelst Natriumamalgam geht die Glucose hauptsächlich in d-Sorbit über (B. 23, R. 566). Oxydation mit Bromwasser liefert die einbasische d-Gluconsäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure gibt die Glucose, neben Oxalsäure d-Zuckersäure, die als saures Kalisalz abgeschieden und zum Nachweis ins Silbersalz übergeführt wird. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst die Glucose sich ohne Schwärzung (Unterschied von Fructose und Rohrzucker); Alkalien wirken zersetzend unter Gelb- oder Braunfärbung der wässrigen Lösung, und geben bei passenden Bedingungen Milchsäure.

Bei der Gährung liefert die Glucose unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln 46·54 Proc. CO_2; man kann die Glucose auf die Art bestimmen, dass man eine abgemessene Lösung mit Hefe und Nährlösung versetzt, bei 20—30° während einiger Tage stehen lässt und die gebildeten Mengen von Alkohol und Kohlendioxyd feststellt.

Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet die Glucose metallisches Silber in Spiegelform ab (indem sich Ameisensäure und Oxalsäure bilden); aus alkalischen Kupferoxydlösungen wird Kupferoxydul gefällt; aus mit Natronlauge versetzter Cyanquecksilberlösung reducirt 1 Thl. wasserfreie Glucose 4 Thle Cyanquecksilber zu metallischem Quecksilber. Reducirt werden auch andere Substanzen; so Ferricyankalium, Indigo, Orthonitrophenylpropiolsäure, Alizarinblau, wenn man sie in alkalischer Lösung mit Glucose erwärmt; Pikrinsäure gibt Pikraminsäure unter Rothfärbung. Direct titriren lässt sich eine Glucoselösung mit Hilfe der Fehling'schen Lösung.

Diese Lösung wird so dargestellt, dass man 34·639 *gr* Kupfervitriol in Wasser zu 500 cc. löst (Kupferlösung), sodann 173 *g* Seignettesalz und 125 *g* Kaliumhydroxyd in Wasser zu 500 cc. löst (alkalische Tartratlösung), welche beiden Flüssigkeiten erst unmittelbar vor dem Gebrauch zu gleichen Volumen gemischt werden. 4·753 Milligramm Glucose in ca. 1procentiger Lösung sind im Stande, das in 1 cc. der Fehling'schen Lösung enthaltene Kupfer als Kupferoxydul zu fällen. Man ermittelt zuerst durch einen Vorversuch annähernd die Concentration der Glucoselösung, indem man 10 cc. der Lösung (5 cc. Kupferlösung und 5 cc. alk. Tartratlösung) in einer Porzellanschale mit 30 cc. Wasser verdünnt zum Kochen erhitzt und die Glucoselösung aus einer Bürette solange einfliessen lässt, bis die blaue Farbe nach 2—3 Minuten langem Kochen verschwunden ist. Hierauf verdünnt man in einem Messcylinder die Zuckerlösung, bis sie $^1/_2$ — 1 Proc. enthält, und wiederholt die Titration mit 50 cc. der alkal. Kupferlösung, indem man die völlige Ausscheidung des Kupfers in einer rasch durch ein angefeuchtetes Filter filtrirten Probe durch Ferrocyankalium nachweist, das nur, solange noch Kupfer vorhanden ist, deutliche Röthung hervorbringt. Zu genauen Resultaten gelangt man am sichersten durch 2—3malige Wiederholung der ganzen Procedur. Dabei werden durch 1 Mol. Glucose ziemlich genau 5 Mol. CuO reducirt und als brennendrothes Cu_2O niedergeschlagen. Das Verfahren wurde neuerdings von Ost modificirt.

Die Glucose verbindet sich mit Basen, namentlich mit Kalk, Baryt und Blei zu Körpern wie $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ (durch Fällen einer Lösung von Aetzkalk in Glucoselösung mit Alkohol) u. s. w. Kaliumglucosat $C_6H_{11}KO_6$, und Natriumglucosat, $C_6H_{11}NaO_6$, fallen beim Mischen alkoholischer Lösungen von Glucose mit dem Alkali als leicht zersetzliche Pulver aus. Glucose-Chlornatrium $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + H_2O$, grosse Krystalle.

Methyl-d-Glucosid. $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$, farblose Nädelchen, Smp. 166° (B. 26, 2405).

d-Glucosepentacetat. $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$, bildet sich, wenn man Glucose in erwärmtes Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit von Chlorzink einträgt. Feine weisse Nadeln, wenig in Wasser und Alkohol, leicht in Aether und Benzol löslich. Smp. 112°.

d-Glucosoxim, $C_6H_{12}O_5(N \cdot OH)$, Smp. 137·5°, gestattet den Abbau der Glucose (S. 269).

d-Glucosephenylhydrazon, $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$; farblose Krystallmasse, Smp. 144—145°. Gibt mit überschüssigem Phenylhydrazin das Phenylglucosazon $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, Smp. 204°. Entsteht sowohl aus Glucose, wie auch aus d-Fructose und d-Mannose beim Erwärmen von deren wässrigen Lösungen mit einer schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin.

Glucoson $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO \cdot COH$, aus Phenylglucosazon mit Salzsäure, in der Kälte erstarrender Syrup; gibt Fructose (Fruchtzuckersynthese, S. 276).

l-Glucose, das linksdrehende optische Isomere des Traubenzuckers, wird durch Reduction von l-Gluconsäurelacton mit Natriumamalgam gewonnen (B. 23, 2618). Sie

ist dem Traubenzucker ähnlich, bildet kleine harte, prismatische, meist zu Warzen verwachsene Krystalle, die bei 141—143° ohne Zersetzung schmelzen. Sie hat die specifische Drehung $(\alpha)_D = -51{\cdot}4°$. Zur Erkennung kleiner Mengen geeignet ist das schwerlösliche l-Glucosediphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 : N{\cdot}N(C_6H_5)_2$, Smp. 163°.

(d + l) **Glucose**, sowohl beim Zusammenbringen von d- und l-Glucose, wie auch direct durch Reduction der d+l-Gluconsäure. Farbloser, in Wasser sehr leicht löslicher Syrup, der alle Reactionen seiner Componenten zeigt. Mit Phenylhydrazin erhält man d+l-Glucosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H{\cdot}C_6H_5)_2$, gelbe Nadeln Smp. 217—218°. Dasselbe Osazon entsteht auch aus (d + l) Mannose und (d + l) Fructose; durch Ueberführung desselben in (d + l) Glucoson und Reduction dieses letzteren mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man stets (d + l) Fructose. Bei der Gährung mit Hefe wird (d + l) Glucose gespalten, indem die darin enthaltene d-Glucose verzehrt wird und l-Glucose zurückbleibt.

Indem man in den asymmetrischen Zuckermolecülen die COH-gruppe mit der $CH_2(OH)$-gruppe vertauscht (vgl. d-Gulonsäure, S. 260), geht $CH_2(OH){\cdot}[CH(OH)]_4{\cdot}COH$ in $COH{\cdot}[CH(OH)]_4{\cdot}CH_2(OH)$ über, und man gelangt so zu isomeren Zuckern (möglich erscheint die Umwandlung in 6 Fällen). Die d-Glucose geht dergestalt in d-Gulose über. (B. **24**, 521).

5 u. 6. **d-Gulose**, wird aus d-Gulonsäurelacton (aus d-Zuckersäure) durch Reduction mit Natriumamalgam als farbloser, im Wasser recht leicht löslicher Syrup erhalten; viel schwerer vergährbar als d-Glucose, trotz der kleinen Verschiedenheit im Aufbau des Molecüls. l-Gulose, wird aus Xylosecarbonsäurelacton (l-Gulonsäurelacton) mit Natriumamalgam dargestellt, als farbloser Syrup, der ganz schwach nach rechts dreht und nicht gährfähig ist. Das Hydrazon bildet feine weisse Nädelchen, Smp. 143°; Osazon, gelb, Smp. 156°; ist unterschiedlich von allen Osazonen natürlicher Hexosen in heissem Wasser merklich löslich. Wie dem Traubenzucker (d-Glucose) und der d-Zuckersäure als sechswerthiger Alkohol der d-Sorbit entspricht, so auch der d-Gulose, die ja wie die Glucose Derivat der Zuckersäure ist (jeder sechswerthigen Dicarbonsäure mit zwei gleichen endständigen CO_2H-gruppen entspricht ein Alkohol mit zwei ebenfalls gleichen endständigen $CH_2(OH)$-gruppen); l-Gulose liefert demgemäss bei der Reduction den vorher unbekannten l-Sorbit, welcher dieselbe Configuration wie l-Zuckersäure hat.

7 u. 8. **Idose**, $C_6H_{12}O_6$. Wurde neuerdings künstlich dargestellt durch Reduction eines Gemisches von Idonsäure mit Idonsäurelacton, und zwar bekommt man je nach Wahl des Ausgangsmaterials d-Idose oder l-Idose. Der mit Hefe nicht gährende Zucker gibt ein vom Gulosazon (Smp. 156°) nicht unterscheidbares Osazon. (B. **28**, 1978.)

9 u. 10. **d-Galactose**. $C_6H_{12}O_6 = COH{\cdot}[CH(OH)]_4{\cdot}CH_2(OH)$. Dieser Zucker ist seinem Gesammtverhalten nach als Aldehyd des Dulcits (S. 257) aufzufassen und mit den Zuckern der Mannitgruppe noch nicht experimentell verbunden. Entsteht neben Glucose bei der Hydrolyse von Milchzucker.

Zur Darstellung dampft man nach Entfernung der Säuren zur Krystallisation ein, wobei sich mitunter sehr langsam, rascher beim Zufügen von Alkohol, die Galactose zuerst abscheidet. Man erhält Galactose auch aus Galactin, Lactosin, Agar-Agar, Raffinose, ferner aus den Gummiarten, die mit NO_3H Schleimsäure liefern, durch Inversion.

Die d-Galactose bildet warzenartig gruppirte Nädelchen vom Smp. 166—168°, und ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich als Glucose. Sie ist stärker rechtsdrehend als diese letztere; man hat für eine wässrige Lösung der Galactose von p Gewichtsprocent bei t°: $(\alpha)_D = 83{\cdot}883° + 0{\cdot}0785\ p - 0{\cdot}209\ t$; sie zeigt Birotation.

Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 gibt sie bis zu 77 Proc. Schleimsäure; Brom und Silberoxyd bilden Galactonsäure. Durch Natriumamalgam wird sie zu Dulcit reducirt. Mit Hefe gährt Galactose auf

Zusatz von Nährlösung. Bei anhaltendem Erhitzen mit nicht zu verdünnten Säuren entsteht Lävulinsäure. 0·511 grm. Galactose in 1 procentiger Lösung reduciren 100 cc. Fehling'sche Lösung.

Galactosephenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln. Smp. 158°.

Galactosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, schmilzt unscharf und unter Zersetzung bei 194°.

Isonitrosogalactose, $C_6H_{12}O_5(NOH)$. Leicht in Wasser und verdünntem Alkohol lösliche Krystalle. Smp. 176°.

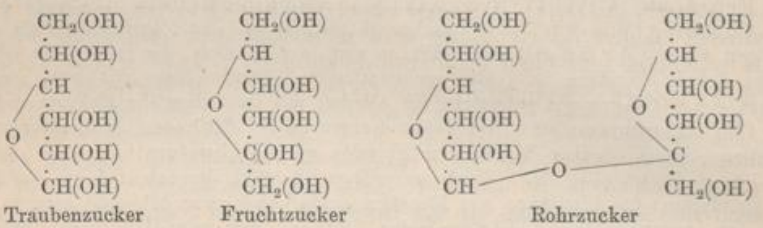
l-Galactose bleibt bei Gährung des inactiven Zuckers übrig; farblose harte Krusten, Smp. 162—163°. (B. **25**, 1255).

Optisch inactive Galactose wird durch Reduction von d+l-Galactonsäurelacton (S. 261) gewonnen; harte farblose Krystallkrusten, Smp. 140—142°.

11. **Talose**, $C_6H_{12}O_6$. Durch Reduction der Talonsäure. Farbloser Syrup. Das Osazon der Talose ist identisch mit dem Galactosazon.

Aetherartige Verbindungen der Glycosen.

Neben der im Vorstehenden begründeten und zur Zeit allgemein angenommenen Ansicht über die Constitution der Glycosen ist noch eine andere aufgestellt worden, die namentlich von Tollens vertreten wird und diesen Substanzen eine Constitution zuschreibt, bei der nicht die Gruppen — COH oder — CO — angenommen werden, sondern bei der das betreffende Atom Sauerstoff an 2 Kohlenstoffatome lactonartig gebunden ist, z. B.

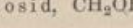


Traubenzucker Fruchtzucker Rohrzucker

Hiernach wären die Glycosen nicht fertig gebildete Aldehyde oder Ketone, würden jedoch in den betreffenden Reactionen momentan in solche übergeführt. Die Formeln sind zwar durch die neuesten Untersuchungen nicht wahrscheinlicher geworden, immerhin stellen sie die Monosaccharide auf gleiche Stufe mit den Polysacchariden, erklären ebenfalls die Umwandlung der Glycosen in Mannit, ihre Oxydirbarkeit, die Anlagerung von CNH u. s. f. Vgl. Tollens B. **16**, 923; E. Fischer, B. **26**, 2403; **28**. 1148. Dagegen hat man die Alkylglycoside (s. u.) als Abkömmlinge so constituirter Körper zu betrachten.

Als **Glycoside** (Glucoside) bezeichnet man eine grosse Anzahl von natürlich im Pflanzenorganismus vorkommenden aetherartigen Verbindungen der Glycosen, namentlich des Traubenzuckers und ihm nahe verwandter Substanzen, mit anderen organischen Verbindungen: Säuren, Aldehyden, Phenolen u. s. w. Wie die Glycoside aus diesen Componenten durch Wasseraustritt entstanden gedacht werden können, zerfallen sie unter mehrfachen Einflüssen, besonders durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wiederum in jene Bestandtheile. Der wechselnden Natur dieser letzteren gemäss ist der chemische Charakter der Glycoside ein sehr mannigfaltiger. Diejenigen Glycoside, bei denen man eine Spaltung in Zucker und andere Substanzen zuerst beobachtete, sind das Amygdalin (Wöhler und Liebig 1837), welches unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd, Blausäure und Glycose zerfällt ($C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6$); das Salicin (Piria 1839), welches in Saligenin und Glycose gespalten wird; das Phloridzin (Stas 1829), dessen Componenten Phloretin und Glycose sind. Diese Glycoside sind als Verbindungen aromatischer Substanzen bei den letzteren näher zu besprechen.

Dagegen wurden die sehr einfachen Alkylglycoside von E. Fischer seit 1893 durch Einwirkung von ClH auf alkoholische Lösungen der Zucker dargestellt (B. **28**, 1145). Das Verhalten dieser Alkylglycoside, die von Fehling'scher Lösung und von Phenylhydrazin nicht mehr verändert werden, spricht ganz zu Gunsten lactonähnlicher Formeln. α-und β-Methyl-d-glucosid, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH \cdot OCH_3$. Diese



bei 165—166° schmelzenden Substanzen entstehen, wenn man Traubenzucker mit der fünffachen Menge Methylalkohol, der nur 0·25 Pct. Salzsäure enthält, 50 Stunden auf 100° erwärmt und dann eindampft. Hierbei scheinen sich als Producte eines Gleichgewichtszustandes zu bilden: die beiden stereoisomeren α-Methylglucoside, und daneben ein schwierig fassbares Zwischenproduct, wahrscheinlich Glucosedimethylacetal $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH(OCH_3)_2$. Letzteres ist das Analogon der viel beständigeren „Glucosemercaptale": Glucoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, durch Condensation von Traubenzucker mit Mercaptan durch ClH; nahezu geruchlose Nadeln vom Smp. 128° (B. **27**, 674; **29**, 547.)

Dargestellt wurden u. a. noch Alkylglucoside der Galactose, Arabinose, Glucoheptose, Rhamnose, Xylose, Sorbose, Fructose; auch gut charakterisirte Verbindungen der Zucker mit den Ketonen konnten erhalten werden, z. B. Glucosediaceton, $C_{12}H_{20}O_6$, bitter schmeckende feine Nadeln vom Smp. 108° (B. **28**, 1162).

Ueber Condensationsproducte der Glycosen mit Aceton unter dem Einfluss von verdünnter Salzsäure s. B. **28**, 1162, 2496.

Ketonalkohole oder Ketohexosen.

Fructose, $C_6H_{12}O_6$ ist das Ketonderivat des Mannits und wie dessen Aldehydderivate in drei Modificationen, einer links-, einer rechtsdrehenden und einer inactiven bekannt.

d-Fructose, **Fruchtzucker,** $CH_2(OH) \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2(OH)$.

Der Fruchtzucker findet sich in den Pflanzen, besonders den Früchten, in weitester Verbreitung, immer begleitet von Traubenzucker, bisweilen auch von Rohrzucker. Ob die beiden Glycosen aus dem letzteren in den Früchten durch Inversion sich bilden, ist noch nicht ganz festgestellt. Glucose und Fructose lassen sich von einander mit Hilfe der unlöslichen Kalkverbindung der letzteren trennen.

Zur Darstellung der Fructose aus Invertzucker kühlt man eine Lösung von 10 Thl. Invertzucker (aus Rohrzucker) in 100 Thl. Wasser auf 0° ab und rührt 6 *grm* fein zerstossenes Kalkhydrat ein. Das letztere löst sich zunächst, dann aber gesteht die Mischung zu einer Krystallmasse unter Abscheidung von Calciumfructosat. Dasselbe wird ausgepresst und durch CO_2, Oxalsäure oder Schwefelsäure zersetzt. Der beim Eindampfen des Filtrats zurückbleibende Syrup wird bei starker Abkühlung krystallinisch, ebenso wenn man in wenig kaltem absolutem Alkohol wiederholt wäscht. — Ein sehr geeignetes Material ist Inulin, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder beim längeren Erhitzen mit Wasser ausschliesslich Fructose liefert. — d-Mannit liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Fructose und Mannose. Die Bildung von Fruchtzucker lässt sich demonstriren, indem man 5 *gr* Mannit und 12 *gr* Soda in Wasser löst und nach dem Erkalten 5 *gr* Brom hinzufügt. Die Synthese der Fructose (B. **23**, 370) aus Glucosazon (d. h. aus d-Glucose, wie auch aus d-Mannose) wurde oben besprochen; obwohl für sich linksdrehend, gehört daher die Fructose in die Reihe des d-Mannits.

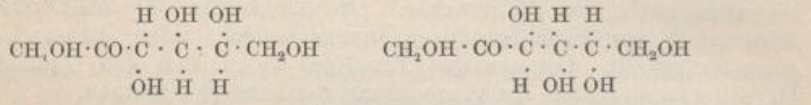
Reiner Fruchtzucker bildet aus Alkohol beständige rhombische Krystalle $C_6H_{12}O_6$ mit $a : b : c = 0{\cdot}800673 : 1 : 0{\cdot}906744$, dem Axenwinkel 65°10 und Neigung zur Hemimorphie und Zwillingsbildung. Das spec. Gew. ist $D_{7\cdot5} = 1{\cdot}6691$. Er schmilzt bei 95° und spaltet bei 100° unter Zersetzung langsam Wasser ab. In Wasser ist er leichter

löslich als Traubenzucker: in kaltem Alkohol fast unlöslich, mit heissem bildet er übersättigte Lösungen.

Mit nascirendem Wasserstoff geht die Fructose in ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit über, indem die Entstehung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms zwei stereoisomere, mit einander nicht combinirbare Producte liefert. (B. 23, 3684.). Oxydation mit Salpetersäure liefert mit der Fructose, als einem Ketonalkohol keine Zuckersäure oder Schleimsäure, sondern es erfolgt dabei Spaltung in Traubensäure und Glycolsäure (resp. Oxalsäure, Ameisensäure). Gegen Fehling'sche Lösung (s. u.) verhält die d-Fructose sich wie die d-Glucose; während jedoch 0·4753 *gr* Glucose 100 cc. der Lösung reduciren, bedarf es hierzu 0·5144 *gr* Fructose.

Die d-Fructose besitzt eine mit der Temperatur stark veränderliche Linksdrehung (gehört aber nichtsdestoweniger in die stereometrische Reihe des d-Mannits); dieselbe nimmt bei ihrer Behandlung mit Säuren stark zu, weshalb das Drehungsvermögen des Invertzuckers stark variirt. Wenn man jedoch Rohrzucker durch 5procentige Essigsäure invertirt, so hat der gebildete Invertzucker dasselbe Drehungsvermögen, wie ein Gemisch gleicher Molecüle Glucose und Fructose. Für Fructose hat man in 20proc. Lösung bei 20° $(\alpha)_D = -71{\cdot}4°$; da somit die Fructose das polarisirte Licht stärker nach links dreht, als die Glucose dasselbe nach rechts ablenkt, ist der Invertzucker linksdrehend (die Bezeichnung „invertirter" Zucker rührt daher, dass Rohrzucker rechtsdrehend ist).

Constitution und Configuration. Mit concentrirter Blausäure gibt die Fructose ein krystallisirtes, gegen 115° schmelzendes Cyanhydrin $C_6H_{13}O_6 \cdot CN$; daraus erhält man mit Salzsäure eine Fructosecarbonsäure und ein bei ca. 130° schmelzendes Lacton $C_7H_{12}O_7$, das bei der Reduction zunächst in ein Heptolacton (Siedp. 220°) und dann in Methylnormalbutylessigsäure übergeht. Mit Phenylhydrazin entsteht dasselbe Glucosazon wie aus d-Glucose und d-Mannose, was sich ganz im Einklang mit den Projectionsformeln dieser Glycosen befindet. Die Projectionsformeln der d-Fructose und l-Fructose sind daher:



l-Fructose, $C_6H_{12}O_6$, lässt sich aus (d + l)-Fructose (= synthetische sog. α-Akrose, s. u.) gewinnen, durch Vergährung mit frischer Bierhefe, wobei l-Fructose übrig bleibt, die nach rechts dreht, (d + l) Fructose ist wahrscheinlich identisch mit der synthetischen α-Akrose. Diese α-Akrose bildet einen Hauptbestandtheil des von Butlerow (1863) durch Condensation von Trioxymethylen mit Kalkwasser erhaltenen Methylenitans, der ersten künstlichen zuckerähnlichen Substanz; ebenso findet sich α-Akrose in der von Loew (1885) aus Formaldehyd mit Kalkmilch gewonnenen Formose, oder in der später mit Magnesia dargestellten gährungsfähigen Methose. Auch der synthetische Zucker aus Glycerose (S. 219) hat sich als α-Akrose erwiesen und dasselbe gilt von dem aus Acroleïndibromid, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot COH$, mit Barytwasser hergestellten Präparat — E. Fischer (B. 23, 386.).

Aus der (d + l) Fructose (= α-Akrose) kann durch Reduction mit Natriumamalgam (d+l) Mannit gewonnen werden; aus demselben erhält man durch Oxydation successive (d + l) Mannose und (d + l) Mannonsäure. Letztere lässt sich in l-Mannonsäure und d-Mannonsäure spalten.

Aus dieser bekommt man dann (durch d-Mannose — d-Glucosazon — d-Glucoson hindurch (vgl. S. 269) die d-Fructose (synthetischen Fruchtzucker); und ferner gelingt es, durch Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser auf ca. 140° die d-Mannonsäure partiell (bis zu einem Gleichgewichtszustand) in d-Gluconsäure umzulagern, deren Lacton bei der Reduction d-Glucose (synthetischen Traubenzucker) liefert. Wesentliche Dienste bei diesen von E. Fischer ausgeführten synthetischen Versuchen leisteten die Phenylhydrazinverbindungen, welche die Bearbeitung sonst völlig unzugänglicher Syrupe gestatteten. Das inactive α-Akrosazon, von Smp. 218°, ist identisch mit (d + l)-Glucosazon oder (d + l)-Mannoseosazon, nach der Ueberführung dieses Osazons in's Oson und Reduction des letzteren mit Zinkstaub und Eisessig erhält man stets wieder (d + l)-Fructose.

Sorbinose (Sorbin) $C_6H_{12}O_6 = CH_2(OH)\cdot CO\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2(OH)$. Im Safte der Vogelbeeren (Sorbus aucuparia), in welchem die Sorbinose sich bei etwa einjährigem Stehenlassen durch Gährung zu bilden scheint, vielleicht aus dem darin enthaltenen Sorbit $C_6H_{14}O_6$. Man filtrirt schliesslich und verdunstet zur Krystallisation. Rhombische Krystalle vom spec. Gew. 1·654 bei 15°. Süssschmeckend. Linksdrehend, in 10 proc. Lösung ist $(\alpha)_D = -43{\cdot}4$. Gährt nicht mit Hefe, gibt jedoch Milchsäure; Salpetersäure liefert Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure; alkalische Kupferoxydlösung wird reducirt.

Phenylsorbinosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H\cdot C_6H_5)_2$. Aus Aceton Nadeln. Smp. 164°.

Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Dissaccharide).

Rohrzucker (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{14}(OH)_8O_3$.

Während die Glycosen trotz ihrer weiten Verbreitung im Pflanzenreich aus derartigen Vorkommnissen nicht im Grossen dargestellt werden, gewinnt man den Rohrzucker aus seinen Ansammlungen in den Säften des Zuckerrohrs und der Zuckerrübe in sehr bedeutenden Mengen und in gut krystallisirter Form; in Wasser leicht löslish und von grosser Süsse ist er ein wichtiges Nahrungs- und Genussmittel; seiner Reinheit und Gährungsfähigkeit (nach der Inversion (S. 265) halber wird er zur Verbesserung des Weins benutzt.

Wie das Auftreten des Traubenzuckers und Fruchtzuckers gewöhnlich von nur wenig Rohrzucker begleitet wird, so findet sich da, wo der Rohrzucker erscheint, nur wenig von jenen seinen Spaltungsproducten.

Im Zuckerrohr (Saccharum officinarum) sind etwa 90 Proc. Saft mit 15—20 Proc. Zucker enthalten. Die Gewinnung dieses letzteren geschieht in höchst einfacher Weise, indem man den ausgepressten Saft in offenen eisernen Pfannen zur Entfernung von Säuren und Eiweissstoffen mit sehr wenig Kalk aufkocht, bis auf etwa 25° Bé eindampft, klar abhebt und, am besten in einem Vacuumapparat, zur Krystallisation eindampft. Vom Syrup trennt man durch Abtropfenlassen oder mit Hilfe von Centrifugen. 1895 wurden so über 3½ Mill. Tonnen producirt, hauptsächlich in Cuba, Brasilien, Java und anderen aussereuropäischen Ländern.

Die seit den ersten Decennien dieses Jahrhunderts immer mehr aufgeblühte europäische Rübenzuckerfabrication erzeugte gleichzeitig nach ähnlichem, aber sorgfältiger ausgearbeiteten Fabricationsverfahren das doppelte Quantum. Der Saft der Runkelrübe

Beta vulgaris) enthält bei richtiger Cultur 10—15 Proc. Zucker, fast nur Saccharose, neben $1^1/_2$—2 Proc. anderer organischer Substanzen und gegen 1 Proc. Salzgehalt. — Zur Saftgewinnung werden die zerkleinerten Rüben mit erwärmtem Wasser behandelt, in welches der Zucker auch durch die nicht zerrissenen Zellwände, freilich mit allen Beimengungen, hineindiffundirt (Diffusionsverfahren, verdrängte das ältere Pressverfahren ganz). In geschlossenen Kästen (Scheidepfannen) aus Eisenblech setzt man 2—3 Proc. Kalk unter Erwärmen zu, wodurch die Säuren, Eiweisskörper, Farbstoffe etc. gefällt oder zersetzt werden. Da der Zucker durch den überschüssigen Kalk mindestens zum Theil in Zuckerkalk $C_{12}H_{22}O_{11}$, $CaO + H_2O$ verwandelt wird, „saturirt" man zur Fällung des Kalks mit Kohlendioxyd (wie es beim Brennen des Kalksteines in der Fabrik selbst gewonnnen wird) und filtrirt durch Filterpressen. Zur möglichsten Reinigung wiederholt man dieses Verfahren noch ein- oder zweimal mit $^1/_4$—$^1/_2$% Kalk, der jedesmal bis zur nahezu verschwindenden Alkalität mit Kohlendioxyd saturirt wird; die früher allgemein übliche Filtration durch Knochenkohle wird durch dieses Verfahren (Schlammsaturation) überflüssig. Den kleinen Kalkrest bindet man vorsichtig an schweflige Säure, welche auch noch entfärbend wirkt. Der so erhaltene „Dünnsaft" wird am Verdampfungsapparat zu „Dicksaft" concentrirt und schliesslich im Vacuum bis zur „Füllmasse" eingedampft, einem bis zu 85 Proc. krystallisirten Zuckersyrup. Diese Füllmasse wird nach eintägigem Stehen zu Brei verarbeitet und in Centrifugen der Syrup abgeschleudert, wobei der Rohrzucker von ca. 97 Proc. Saccharosegehalt zurückbleibt. Der Syrup kann wiederholt zur Krystallisation eingeengt und abgeschleudert werden. Der Rohrzucker wird durch Umkrystallisiren in den Zuckerraffinerien gereinigt; dabei ist zur völligen Reinigung eine Filtration durch Knochenkohle (80 Proc. Calciumphosphat, 8—12 Proc. Kohle, 6—8 Proc. Calciumcarbonat, wenig Magnesiasalze) erforderlich. Der reinste Consumzucker enthält mindestens 99·9 Proc. Saccharose; der Gehalt an letzterer sinkt selten unter 99·5 Proc. Der vom Rohrzucker abgeschleuderte Syrup liefert mindestens noch zweimal beim weiteren Einkochen Zucker; schliesslich hinterbleibt die nicht mehr krystallisationsfähige Melasse, welche indessen zur Hälfte aus Saccharose besteht und etwa 12 Proc. vom gesammten Zuckergehalt der Rübe einschliesst. Man verarbeitet die Melasse entweder auf Alkohol (durch Vergährung) oder sucht ihren Zuckergehalt durch besondere Verfahren abzuscheiden. Auf mechanischem Wege geschieht das vermittelst Osmose, chemisch durch Fällung als Calcium- oder Strontiumsaccharat: Elutions- oder Strontianverfahren.

Der Rohrzucker bildet beim Verdunsten der wässrigen Lösung grosse monocline Krystalle, häufig mit hemiëdrischen Flächen, vom spec. Gew. 1·59 (bei 4°). Beim Zerbrechen oder Zerschlagen zeigen diese Krystalle im Dunkeln sehr deutlich die Erscheinung des Trennungslichts. Der Zucker löst sich bei 20° im halben Gewichte Wasser; der Zuckergehalt seiner wässrigen Lösungen ist durch besondere Aräometer bestimmbar. Aus reinen Lösungen krystallisirt er rasch, langsam dagegen bei Anwesenheit von Verunreinigungen. In absolutem Alkohol ist er fast unlöslich. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt der Rohrzucker gegen 160°, und erstarrt hierauf beim Erkalten zu glasig amorphem Gerstenzucker, der allmählich wieder krystallinisch wird. Bei stärkerem Erhitzen geht der Zucker in eine braune, nicht mehr krystallisirbare Masse — Caramel — über. Die Zuckerkrystalle sind nicht optisch activ, während der geschmolzen gewesene amorphe Zucker, sowie die Lösungen das polarisirte Licht nach rechts ablenken. Bis zu 40procentigen Lösungen aufwärts hat man $(\alpha)_D = + 66{\cdot}5°$. Da der Drehungswinkel der Concentration der Lösungen und der Länge der Flüssigkeitssäule proportional ist, so lässt sich der Zucker quantitativ auch durch Polarisationsapparate bestimmen. Sterilisirte Zuckerlösungen verändern sich nicht, wenn man sie kocht.

Verdünnte Säuren führen dem Rohrzucker in der Kälte langsam, in der Wärme rasch ein Molecül Wasser zu und verwandeln ihn in ein Gemenge von gleichen Molecülen Traubenzucker und Fruchtzucker, den sogenannten Invertzucker. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Traubenzucker) $+ C_6H_{12}O_6$ (Fruchtzucker). Die Inversionskraft der verschiedenen Säuren steht in genauer Beziehung zur Affinitätsenergie derselben. Die Inversion erfolgt auch durch sauer reagirende Metallsalze, durch Fermente, namentlich das Invertin der Hefe. Während der Rohrzucker alkalische Kupferlösung nicht reducirt, und man deshalb eine Veränderung der -CO-gruppen des Traubenzuckers und Fruchtzuckers in ihm annimmt, reducirt der Invertzucker, als Mischung gleicher Molecüle Traubenzucker und Fruchtzucker die alkalische Kupferlösung in ganz normaler Weise und lässt sich der Rohrzucker dementsprechend nach vorausgegangener Inversion durch einfaches Titriren der mit Natriumcarbonat neutralisirten Lösung bestimmen.

Monocalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $CaO + H_2O$, erhält man nach dem Auflösen von 1 Mol. Kalk in Zuckerwasser durch Fällen mit Alkohol als gallertartigen körnigen Niederschlag. Dicalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $2\,CaO + 2\,H_2O$, wird auf ganz entsprechende Weise gewonnen. Tricalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $3\,CaO + 3\,H_2O$, bildet sich beim Kochen der gesättigten Lösung von gelöschtem Kalk in Zuckerwasser.

Mit Strontian hat man ein Monostrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$ und ein Distrontiumsaccharat, welche wie die Calciumverbindungen Verwendung bei der Entzuckerung der Melasse finden. Ebenso gibt es Saccharate mit Baryt, Blei, Kupfer.

Octacetylsaccharose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; bildet (aus Alkohol) bitterschmeckende Nadeln. Smp. 67°.

Milchzucker (Lactose, Lactobiose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O =$

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot[CH(OH)]_2\cdot CH\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot COH + H_2O$$

(B. 26, 2405.). Der Milchzucker findet sich in der Milch der Säugethiere zu etwa 3—6 Proc. Man gewinnt ihn, indem man nach Ausfällung des Caseïns durch Lab die abfiltrirte wässrige Lösung („Molken") zur Krystallisation eindampft und den ausgeschiedenen Zucker durch Umkrystallisiren reinigt.

Der Milchzucker bildet grosse rhombische Krystalle mit hemiëdrischen Flächen, vom spec. Gew. 1·53 bei gew. Temp. Er ist löslich im 6fachen Gewichte kalten, im doppelten Gewichte siedenden Wassers. Das Krystallwasser entweicht bei 130°; bei 170—180° entsteht unter Wasserverlust braunes, amorphes Lactocaramel $C_{12}H_{20}O_{10}$; in kleiner Menge rasch erhitzt, schmilzt der Milchzucker bei 203·5°.

Der Milchzucker ist rechtsdrehend, mit starker Birotation; nach dem Aufkochen der wässrigen Lösung oder eintägigen Stehen beträgt die constante specifische Drehung bis zu 36 *gr* in 100 cc. für wasserfreien Zucker $(\alpha)_D = +55{\cdot}3°$, für wasserhaltigen $(\alpha)_D = 52{\cdot}5°$, durch Temperaturerhöhung wird dieselbe verringert. Die Inversion des Milchzuckers durch verdünnte Säuren liefert d-Glucose und Galactose. Der Milchzucker reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, alkalische Kupferlösung beim Erwärmen, da die Aldehydgruppe des Glucosemolecüls in ihm noch unangegriffen ist. Verdünnte Salpetersäure invertirt zuerst und gibt sodann mit der d-Glucose d-Zuckersäure, mit

der Galactose Schleimsäure (35—40 Proc. des Milchzuckers), welch' letztere beim Erkalten ausfällt. Bei der Oxydation mit Bromwasser entsteht Lactobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$, die beim Kochen mit Säuren in d-Gluconsäure und Galactose zerfällt. Mit reiner Hefe gährt Milchzucker nicht; mit Kumys- und Kefirfermenten geht er unschwer in alkoholische Gährung über; ferner gibt er leicht durch eigenthümliche Gährung Milchsäure.

Octacetat des Milchzuckers, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Smp. 86°. Phenylhydrazin gibt Lactosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, Smp. ca. 200° und dieses mit rauchender ClH Lactoson, $C_{12}H_{20}O_{11}$, das beim Erwärmen mit Säuren in Glucoson und Galactose zerfällt; es ist im Milchzucker somit der Aldehydrest der d-Glucose intact (und nicht gegen die Einwirkung des Phenylhydrazins geschützt), aber derjenige der Galactose bei der Anhydridbildung verändert (s. o. d. Formel). Zum gleichen Schluss führen Bildung und Eigenschaften der Lactobionsäure (s. o.).

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Diese mit Hefe leicht und vollständig vergährende Zuckerart entsteht bei Einwirkung von Malzdiastase auf Stärke; aus derselben auch durch verdünnte Schwefelsäure als Zwischenproduct bei der Umwandlung in d-Glucose. Maltose bildet sich durch Säuren und Fermente auch aus Glycogen.

Bei Temperaturen unter 63° wird die Stärke durch Diastase in $^2/_3$ Maltose und $^1/_3$ Dextrin zerlegt; oberhalb 63° entsteht weniger Maltose und bei 75° verliert die Diastase ihre Wirkung ganz. Zur Darstellung erwärmt man 10 *kg* Kleister aus 1 *kg* Stärke mit einem filtrirten Aufguss von 150 *grm* Darrmalz (s. u.) 1 Stunde auf 57—60°, filtrirt, dunstet ein, zieht den Rückstand wiederholt mit 90-procentigem, dann mit absolutem Alkohol aus und verdunstet diese Auszüge. Derjenige mit absolutem Alkohol krystallisirt am leichtesten und mit Hilfe dieser Krystallisation bringt man auch die übrigen verdunsteten Auszüge zum Festwerden. Man wäscht die Krystalle mit Methylalkohol und krystallisirt aus 80-procentigem Weingeist um.

Die Maltose bildet feine weisse, warzig gruppirte Nadeln, die das Krystallwasser bei 100° verlieren. Sie ist rechtsdrehend; nach dem Sieden oder mehrstündigen Stehenlassen der zuerst schwächer drehenden Lösung hat man für p Gewichtsprocente wasserfreier Maltose bei t°: $(\alpha)_D = 140{\cdot}375 - 0{\cdot}01837\ p - 0{\cdot}095\ t$. Mit 3-procentiger Schwefelsäure drei Stunden erhitzt, gibt die Maltose 99 Proc. ihres Gewichts an d-Glucose. 0·778 *gr* Maltose in 1-procentiger Lösung reduciren 100 cc. Fehling'sche Lösung; filtrirt man vom Cu_2O ab und invertirt das Filtrat, so wird mit weiterer alkalischer Kupferlösung nochmals Cu_2O abgeschieden, von welchem man insgesammt so viel erhält, wie bei von vorneherein ausgeführter Umwandlung in d-Glucose. Phenylmaltosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, aus heissem Wasser gelbe Nadeln; Smp. 206°. Gibt mit rauchender ClH leicht Maltoson.

Die Gerste enthält etwa 15 Proc. Wasser, 64·5 Proc. Stärke, 7 Proc. Cellulose, 11 Proc. Proteïnsubstanzen, 2·5 Proc. Salze. In der Bierbrauerei erzeugt man zunächst durch etwa 8tägiges Keimenlassen von in Wasser gequollener Gerste die Diastase; hierauf unterbricht man den Keimprocess, indem man das so erhaltene „Grünmalz" zuerst an der Luft, sodann durch 1—2tägiges Erhitzen auf 50—100° trocknet „Darren", wobei aus einem Theil der Stärke, aus Zucker und Proteïnstoffen wohlschmeckende, dunkle, nicht gährungsfähige Producte, die Extractstoffe, sich bilden). Man erhält so das „Darrmalz", reich an Diastase, Peptase und Peptonen. — Beim „Maischen" rührt man das Darrmalz mit Wasser an und erhitzt auf 60—63°, wodurch die Diastase die Stärke der Gerste in Maltose + Dextrin umwandelt. Diese Lösung, die „Würze", wird gekocht um die

Fermentwirkung der Diastase zu zerstören und die Eiweisssubstanzen zu entfernen; gleichzeitig setzt man den Hopfen zu, welcher dem Bier Haltbarkeit und guten Geschmack gibt. Nach diesem Erhitzen kühlt man die Würze auf die Gährungstemperatur ab. — Die erkaltete Würze wird durch Zusatz von Bierhefe in Gährung versetzt, wobei die Maltose unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Die „Hauptgährung" findet in grossen offenen Bottichen statt (gewöhnlich als Untergährung bei 5—6°), worauf das Bier auf Fässer abgezogen wird, in welchen es bis zum Augenblick des Bedarfs eine nach Umständen rascher oder langsamer zu regelnde Nachgährung durchmacht. — In der Spiritusfabrication aus Gerste etc., wo es sich um möglichst vollständige Alkoholgewinnung handelt, erhitzt man die verzuckerte Maische oder Würze nicht zur Zerstörung der Diastase, sondern versetzt nach der Abkühlung direct mit Hefe, worauf die Maltose vergährt, das Dextrin aber durch die Nachwirkung der Diastase auch noch in Maltose verwandelt wird, um dann gleichfalls in Alkohol und Kohlendioxyd zu zerfallen; dergestalt geht das Dextrin nicht, wie bei der zum Sieden erhitzten Bierwürze, für die Alkoholgewinnung verloren.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Syrup, isomer mit Maltose und nicht vergährbar, wurde künstlich aus d-Glucose mit conc. ClH gewonnen (B. **28**, 3024; **29**, R. 990.).

Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, im Mutterkorn, der syrischen Trehala und einigen Pilzen aufgefundener Zucker, der als Hydrat bei 100°, entwässert bei 210° schmilzt und stark rechts dreht. In 1·7 Th. Wasser, schwer in stärkerem Alkohol löslich. Wird von Säuren ziemlich schwierig zu d-Glucose invertirt.

Melibiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht in erster Phase bei der Invertirung der Raffinose (Melitriose s. u.) neben d-Fructose. Zerfällt in Galactose und d-Glucose (B. **22**, 1678, 3118; **23**, 1438.).

Trisaccharide $(C_{18}H_{32}O_{16})_n$.

Raffinose (Melitriose, Melitose, Gossypose), $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$. Die Raffinose findet sich in der Eucalyptus-Manna, in den Baumwollensamen und in der möglichst entzuckerten Melasse des Rübenzuckers.

Zu ihrer Darstellung aus der Melasse beseitigt man den Zucker möglichst durch 1 Mol. Strontian als Monostrontiumsaccharat, fällt dann alles noch gelöste durch längeres Erwärmen als Bistrontiumverbindung, befreit diese mittelst CO_2 vom Strontium und versetzt die verdunstete Lösung mit Alkohol. Hierdurch scheidet sich vorzugsweiser Raffinose ab, welche man zur völligen Reinigung wiederholt in Wasser löst und mit Alkohol ausfällt. Aus Eucalyptus-Manna und ausgepressten (ölfreien) Baumwollensamen gewinnt man sie gleichfalls mit Hilfe von Alkohol.

Raffinose bildet dünne Prismen oder Nadeln ohne süssen Geschmack, mit 15 Proc. Wasser, welches nur dann ohne Schmelzen und Zersetzung der Substanz entweicht, wenn man dieselbe äusserst langsam auf 100° erhitzt. Raffinose löst sich bei Zimmertemperatur im 6—7 fachen Gew. Wasser; in absolutem Alkohol ist sie weit schwerer löslich als Saccharose und wird auch in der Siedehitze nur wenig aufgenommen. Sie ist sehr stark rechtsdrehend; für etwa 10procentige Lösungen hat man $(\alpha)_D = 104{\cdot}43°$. — Bei gemässigter Inversion entsteht zunächst d-Fructose und ein rechtsdrehendes Disaccharid (Melibiose), welches letztere dann weiter in d-Glucose und Galactose zerfällt. Von den 3 Inversionsproducten der Raffinose wurden die Galactose und d-Fructose direct nachgewiesen, die d-Glucose durch das Auftreten von Zuckersäure (neben Schleimsäure aus der Galactose) bei der Oxydation mit Salpetersäure. Bei der Inversion geht die ursprüngliche Polarisation für gelbes Natriumlicht von ca. 104·43° auf ca. 20° herunter.

Mit Hefe gährt Raffinose leicht und vollständig. Fehling'sche Lösung wird von Raffinose nicht reducirt.

Strontiumraffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 2SrO\cdot H_2O$, wird durch überschüssigen Strontian bei längerem Erwärmen der concentrirten Lösung als weisses Pulver gefällt. Man kennt Natriumraffinosate $C_{18}H_{31}O_{16}Na$ und $C_{18}H_{32}O_{16}Na_2O$.

Der Raffinosegehalt der Melasse lässt sich durch Wägung der durch Oxydation entstandenen Schleimsäure annähernd ermitteln; ebenso auch durch Extraction der völlig ausgetrockneten Zuckerprobe mit Methylalkohol. Derselbe muss mit Saccharose bereits vor der Extraction der zu untersuchenden Probe völlig gesättigt sein, und stellt man die Rechtsdrehung dieser Holzgeistlösung vor und nach der Extraction fest.

Stachyose, vielleicht $C_{36}H_{64}O_{32} + 6\ H_2O$, findet sich in den Wurzelknollen von Stachys tuberifera und bildet harte, glänzende aus verdünntem Weingeist unschwer umkrystallisirbare, wasserhaltige Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Bei der Inversion liefert die Stachyose neben Galactose noch Traubenzucker und Fruchtzucker, auf 3 Mol. der ersteren zusammengenommen 3 Mol. der beiden letzteren, was zu Gunsten der vorstehenden Formel spricht (B. **23**, 1692; **24**, 2705.).

Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O$, aus persischer Manna, gibt bei der Inversion d-Glucose; schmilzt wasserfrei bei 148°. (B. **22** R. 759; **26**, R. 694.).

Polysaccharide $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Stärke (Amylum) $(C_6H_{10}O_5)_n$; n mindestens = 4, jedoch Moleculargrösse ganz unsicher. Die Stärke (Stärkemehl, Amylum, Arrow-root) kommt als wesentliches Product der Assimilationsthätigkeit chlorophyllhaltiger Zellen reichlich in diesen vor und häuft sich dann als Reservestoff in einzelnen Organen an, wie in den Knollen und Wurzeln der Kartoffeln und Bataten, in den Früchten der Bananen und Kastanien, in den Samenkörnern des Getreides (Weizen, Reis, Mais) und der Leguminosen. In Europa benutzt man zur Stärkegewinnung namentlich Kartoffeln, Weizen und Mais, welche jedoch weniger Stärke enthalten, als einzelne tropische Pflanzen (Jatropha Manihot, Saghus Rumphii).

Die Kartoffeln werden nachdem sie gewaschen sind zur Gewinnung der Stärke zerrieben und aus dem Kartoffelbrei auf Rüttelsieben die Stärke ausgewaschen. Von der abgesetzten Stärke hebt man das meiste Wasser ab und entfernt den Rest desselben theils in Centrifugen, theils in Trockenstuben bis auf etwa 20 Proc. — Weizen und Mais überlässt man gewöhnlich zunächst der Gährung, um den darin enthaltenen Kleber zu beseitigen, und wäscht die Stärke aus der vergährten Masse aus. — Der Reis wird unter Zusatz von einprocentiger Natronlauge zur Entfernung des die Stärkekörner verbindenden Pflanzenschleims und der Eiweissstoffe nass gemahlen und erst hernach abgeschlämmt. — Als Arrow-root bezeichnet man die westindische (Marantastärke) und ostindische Stärke aus Curcuma angustifolia und leukorhiza. Tapioca stammt aus den Knollen von Manihot utilissima und M. Janipha (Südamerika). Sago aus den Sagusarten (Ost- und Westindien).

Die Stärke bildet mikroskopische Körnchen von rundlicher Form und concentrischer Schichtung (um einen Kern), bisweilen durch den gegenseitigen Druck auch von eckiger polygonaler Form. Die Grösse der Stärkekörner wechselt ebenso sehr wie ihre Gestalt, indem z. B. der Durchmesser der Stärkekörner aus Reis 0·003—0·007 Millimeter, derjenige der Weizenstärke theils 0·005—0·007, theils 0·02—0·04 Millimeter, derjenige der Kartoffelstärke 0·06—0·100 Millimeter beträgt. Die Stärkekörner polarisiren das Licht ähnlich wie doppeltbrechende Krystalle. Die Stärke ist sehr hygroskopisch, lufttrockene Stärke daher stets wasserhaltig (10—30 Proc. Wasser). Das spec. Gewicht der lufttrockenen Stärke ist 1·50; völlig trockene Kartoffelstärke hat dasjenige 1·650 und bei 100° getrockneter Arrow-root das spec. Gew. 1·565 (bezogen auf Wasser von 18°).

Erhitzt man die Stärke auf 170—200°, so wandelt sie sich grossentheils in Dextrin um, welches in kaltem Wasser löslich ist. — In kaltem

Wasser lösen sich unverletzte Stärkekörner nicht auf, beim Erwärmen mit Wasser erfolgt dagegen unter Platzen der Körner Kleisterbildung (bei etwa 70°). Kleister ist jedoch keine vollständige Lösung, denn beim Filtriren desselben bleibt ein Theil als gallertartige Masse auf dem Filter zurück; dieser unlösliche Theil des Stärkekleisters wird Stärkecellulose genannt. Den wasserlöslichen Theil, der die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, bezeichnet man als Granulose; durch Alkohol wird dieselbe als weisses Pulver ausgefällt. Die Granulose macht den Inhalt der Stärkekörner aus, während die Stärkecellulose, die zarten, der eigentlichen Cellulose bereits näher stehenden Hüllen der Körner bildet. — Durch Einwirkung von Diastase zerfällt die Stärke in Maltose und Dextrin. Beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren (mit Salzsäure vollständiger als mit Schwefelsäure) geht die Stärke durch noch nicht genauer untersuchte Zwischenproducte hindurch (lösliche Stärke oder Amylodextrin, welches mit Jod noch intensive Blau-Violett- bis Purpurfärbung gibt und Achroodextrin, das sich mit Jod nicht mehr färbt) in d-Glucose über. Diese letztere lässt sich nach der Neutralisation mit Kalilauge titriren und die Stärke selbst somit quantitativ bestimmen. Eine äusserst empfindliche qualitative Reaction auf Stärke ist die Blaufärbung, welche sie durch Jod bei Gegenwart von Wasser erleidet. Da die Jodstärke sich in Wasser löst, wird eine Stärkelösung durch Jod nicht gefällt; bei Gegenwart von Säuren, welche Jod nicht angreifen, scheidet sie sich jedoch ab. Jodstärke wird zerlegt durch SO_2, As_2O_3, $Na_2S_2O_3$, KHO etc., CO_3K_2 etc., auch durch Erhitzen mit Wasser.

Glycogen, $C_{36}H_{62}O_{31}$. Im Organismus der Thiere werden die überflüssigen Kohlenhydrate in Form von Glycogen aufgespeichert. Dasselbe findet sich in der Leber der Säugethiere in grösserer Menge, in kleinerer in den Muskeln vor. Es bildet sich dort nicht nur aus Kohlenhydraten, sondern auch aus den Eiweiss- und Leimstoffen der Nahrungsmittel, z. B. auch bei ausschliesslichem Fleischgenuss in Diabetesfällen. Man gewinnt es durch Auskochen ganz frischer Leber und Fällung der von Eiweiss etc. befreiten eingeengten wässrigen Lösung durch Alkohol. Es bildet ein weisses Pulver, das in kaltem Wasser quillt und sich unter Opalescenz auflöst; vollständig wird es durch Alkohol bei Gegenwart von Salzen ausgefällt. Die Lösungen drehen sehr stark rechts; in 1 proc. Lösung ist $(\alpha)_D = +211°$. Mit Jodlösung färbt es sich roth. Bei der Einwirkung von Diastase zerfällt es in Dextrin (Achroodextrin), Maltose und wenig d-Glucose; zahlreiche andere Fermente wirken gleichfalls umwandelnd; bei der Inversion durch Säuren entsteht ausschliesslich d-Glucose. In Folge dieser Zersetzlichkeit erhält man, wenn die Leber nicht ganz frisch ist, kein reines Glycogen mehr. Unter dem Einfluss von CO_2 wird es haltbarer; bei Diabetes scheint Verminderung der Kohlensäure in den Geweben die Ursache der raschen Zersetzung des Glycogens unter Zuckerbildung zu sein.

Dextrin (Stärkegummi), $(C_6H_{10}O_5)_n$. Bildet sich beim Erhitzen der Stärke (s. d.) auf 170—200° (sog. Leiocom); bei der Inversion der Stärke durch verdünnte Säuren (im Grossen durch Befeuchten mit 2 proc. Salpetersäure und Erhitzen der lufttrockenen Masse auf 110°), als Zwischenproduct der Glucosebildung; ferner neben Maltose (s. d.) bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke. Sein Auftreten im Pflanzenreich ist fraglich. Wie schon das Ausgangsmaterial, die Stärke, ist das Dextrin kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge wenig untersuchter, theilweise unsicherer Producte, denen man Bezeichnungen wie Amylo-

dextrin, Achroodextrin, Erythrodextrin, Maltodextrin beigelegt hat. Das rohe Dextrin, meist noch Stärke und schon das Endproduct Glucose enthaltend, wird durch Auflösen in Wasser und nach dem Entfärben mit Thierkohle, durch Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt. In Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich, bildet das Dextrin eine glasartige, gummiähnliche amorphe Masse; in wässriger Lösung ist es, wie schon sein Name besagt, sehr stark rechtsdrehend; es vermag nicht direct mit Hefe zu gähren, wohl aber nach der (nur allmählich erfolgenden) Ueberführung in Maltose vermittelst Diastase; es reducirt Fehling'sche Lösung auch in der Wärme nicht. Man benutzt das Dextrin als Ersatz für Gummi, namentlich zum Verdicken von Farben und Beizen, zur Herstellung von Pillen und Tabletten; in der Form von Malzextract wird es mit Nutzen gegen Dyspepsie genommen; Dextrin ist ein sehr gutes Klebemittel.

Amylodextrin (lösliche Stärke), $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$. Man lässt Stärke mit schwacher Salzsäure längere Zeit stehen; oder man kocht 100 *gr* Kartoffelstärke mit 1 Liter Wasser und 5 *gr* H_2SO_4 während $2^1/_2$ Stunden, behandelt mit $BaCO_3$, concentrirt das Filtrat und fällt mit Alkohol; durch Wiederauflösen und Ausfällen wird das Amylodextrin gereinigt. Die nunmehr hergestellte wässrige Lösung wird zum Syrup verdampft, und das ausgeschiedene Pulver mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Es scheidet sich auch beim Gefrierenlassen der wässrigen Lösung in flachen Scheibchen ab, die sich nicht in kaltem Wasser, leicht dagegen in solchem von 50—60° lösen. Amylodextrin dreht viermal so stark nach rechts wie Glucose. Seine wässrige Lösung wird durch Jod in der Wärme violett bis purpurroth gefärbt.

Achroodextrin entsteht bei weiterer Inversion der Stärke, anscheinend in mehreren (α-, β- und γ-) „Modificationen", ist in kaltem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Gefrierenlassen nicht mehr aus. Durch Alkoholzusatz wird es jedoch als amorphes Pulver gefällt. Es färbt sich mit Jod nicht mehr. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht pulveriges, bei 180° schmelzendes Acetyldextrin $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$, unlöslich in Alkohol.

Maltodextrin, aus Stärkekleister und Diastase oberhalb 65°, gibt ein in Alkohol lösliches Acetylderivat (Smp. 80°); gährt nicht mit Hefe, aber reducirt Fehling'sche Lösung. Mit Diastase geht es bei 50—60° vollständig in Maltose über.

Aus zahlreichen Pflanzen scheiden sich die **Gummiarten,** meistens $(C_6H_{10}O_5)_n$ oder $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ aus, die an der Luft getrocknet durchsichtige, glasartige Massen bilden, und sich in Wasser entweder lösen oder damit stark aufquellen; in Alkohol sind sie unlöslich. Mit Jod geben sie keine Färbung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren gehen sie wie die übrigen Kohlenhydrate in Glycosen über.

Gummi, Arabin (Arabinsäure) $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ (?) fliesst aus Pflanzenrinden aus, besonders denen der Acacien. Arabisches Gummi (aus Kordofan, ferner Senegalgummi) ist ein Gemisch von links- und rechtsdrehenden Gummiarten und enthält Kali-, Kalk und Magnesiasalze der „Arabinsäure". Reines Arabin scheint aus den Runkelrüben gewonnen zu werden, indem man dieselben nach dem Auspressen mit 90proc. Alkohol erschöpft, zur Verjagung desselben mit Wasser kocht und mit Kalk im Ueberschuss versetzt. Das Filtrat wird mit CO_2 gesättigt, filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und durch Alkohol gefällt. Man löst wiederholt in Wasser und fällt durch Alkoholzusatz. Amorphe Masse, bei 100° getrocknet: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die wässrige Lösung ist linksdrehend $[\alpha]_D = -88{\cdot}7°$, zeigt stark saure Reaction und zerlegt Carbonate unter Bildung von arabinsauren Salzen, z. B. $K_2O(C_{12}H_{22}O_{11})_3$, $CaO(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ [bei 100°]. Frisch gefällt, löst die Arabinsäure sich wieder mit Leichtigkeit $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ auf und lässt sich durch Alkohol nur bei Gegenwart von etwas Salzsäure oder Kochsalz leicht ausfällen. Die getrocknete glasige harte

Masse hat sich dagegen in die Metarabinsäure verwandelt, welche mit Wasser nur noch quillt. Diese letztere findet sich in Form des im Wasser unlöslichen Kalksalzes im Kirschgummi (Cerasin). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Arabin die Arabinose, $C_5H_{10}O_5$; hiernach ist das Arabin vielleicht $(C_5H_8O_4)_n$. Das arabische Gummi dient zum Kleben, zu medicinischen Zwecken, in der Liqueurfabrication etc.

Bassorin, $(C_6H_{10}O_5)_n$, ist ein wesentlicher Bestandtheil des Traganthgummis, quillt mit Wasser zu einer Gallerte auf, ist aber in Alkali löslich.

Andere Gummiarten sind Pararabin, Gelose, Dextran, Lävulan, Thiergummi.

Die Pflanzenschleime, wie Leinsamenschleim, Salepschleim, Quittenschleim etc. bilden neutrale Substanzen, die mit Wasser zu einer fadenziehenden, schleimigen Flüssigkeit quellen. Sie sind neutral und reduciren Fehling'sche Lösung nicht; in ihrer Gegenwart werden Metalloxyde durch Alkalien nicht gefällt. Mit Jod tritt in verschiedenen Fällen blaue bis gelbe Färbung ein. Durch verdünnte Säuren werden sie in Glycosen, wie Galactose oder Mannose übergeführt; mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure u. s. w. Einzelne Pflanzenschleime liefern beim Erwärmen mit Säuren Cellulose.

Holzgummi. Man zieht Sägespäne (Cellulose) zuerst mit Ammoniakwasser aus, übergiesst sie dann mit Natronlauge (Spec. Gew. = 1·07) bei Luftabschluss, filtrirt nach 24 Stunden und fällt mit Salzsäure und Alkohol. Man wäscht mit schwachem Weingeist, zuletzt mit Alkohol und mit Aether den Gummi, der zu seiner Lösung 50 Theile siedenden Wassers braucht. $[\alpha]_D = -84°$ in alkalischer Lösung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure liefert der Holzgummi die Xylose $C_5H_{10}O_5$ (S. 250).

Cellulose, $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$. Zu den besonders reichlich von der Natur gelieferten Kohlenhydraten gehört neben den Monosacchariden, dem Rohrzucker und der Stärke auch die Cellulose, die in sämmtlichen Geweben der höheren Pflanzen und überdies häufig auch in den niederen auftritt. Die Cellulose bildet die Zellmembran, und zwar in jungen und zarten Organismen in fast reinem Zustande, während sie in der älteren Holzfaser von incrustirenden Substanzen, dem Lignin, durchdrungen ist. Ausserdem wird sie noch von stickstoffhaltigen Substanzen und von Aschenbestandtheilen durchsetzt.

Zur Reingewinnung der Cellulose benutzt man in verschiedener Weise ihre Beständigkeit gegen Reagentien und ihre Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln. Man wählt von vornherein möglichst reine Materialien, wie Baumwolle oder Flachsfaser, und behandelt dieselben successive mit Aether, Alkohol, Wasser, mit verdünnten Säuren und Alkalien, endlich zur Entfernung der Kieselsäure mit verdünnter Flusssäure. Hierbei bleibt die Cellulose unangegriffen und mit ihrer ursprünglichen Structur zurück. — Indem die Cellulose in langen Fäden auftritt, bildet sie den Flachs, Hanf, die Nesselfäden, die Baumwolle, das Chinagras, die Jute, welche als **Gespinnstfasern** bezeichnet werden und zur Herstellung der Gespinnste und Gewebe, des Papiers und der Schiessbaumwolle Anwendung finden.

Feineres Filtrirpapier ist nahezu reine Cellulose in Gestalt eines dünnen Filzes von Gespinnstfasern. Zur Papierfabrication können die zu Geweben dienenden Cellulosefasern im Allgemeinen ihres Preises wegen erst nach Abnutzung der Gewebe verwendet werden. Seit 1840 verarbeitet man ausserdem als Rohstoffe zerkleinertes Holz von Kiefern, Tannen, Birken, Roggenstroh mit ca. 50 Proc. Cellulose, ca. 30 Proc. Lignin, 12—14 Proc. Wasser, wenig Harz und wasserlöslichen Substanzen. Da das Lignin sich an der Luft und am Licht unter Oxydation bräunt, entfernt man dasselbe in den Zellstofffabriken durch Behandlung mit 6procentiger Natronlauge (2 Theile NaOH auf 10 Thle. Holz) unter 10 Atmosphären Druck (sog. Natroncellulose), oder vermittelst Calcium- oder Magnesiumbisulfits (Sulfitcellulose).

Die Cellulose löst sich in einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung auf; um letztere herzustellen, fällt man eine mit Chlorammonium ver-

setzte Kupfersulfatlösung durch Natronlauge und trägt das sorgfältig ausgewaschene Kupferoxydhydrat in Ammoniak ein, solange es sich noch löst; diese Lösung dreht nach links. Durch Zusatz von Säuren, Salzen (wie Kochsalz), Zucker, auch schon durch sehr viel Wasser wird die Cellulose wieder als weisses amorphes Pulver ausgefällt.

Gegen ein Gemenge von 12 Thln. Salpetersäure (1·1 spec. Gew.) und 0·8 Thln. ClO_3K ist die Cellulose bei längerem Stehen beständig; zerstört wird dagegen das beigemengte Lignin. Durch concentrirte Säuren, namentlich Schwefelsäure (3 Thle. auf 1 Thl. Wasser), wird die Cellulose in Amyloid (oder Hydrocellulose) $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ übergeführt. Das Pergamentpapier wird erhalten, indem man Papier durch Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·66 schnell hindurchzieht und dann völlig mit Wasser auswäscht; es ist an der Oberfläche in Amyloid umgewandeltes Papier, welches in Folge seiner Eigenschaften zum Ersatz von thierischer Blase Verwendung findet (in der Dialyse, beim Zubinden von Flaschen u. s. w.). Löst man Cellulose in concentrirter Schwefelsäure, verdünnt diese Lösung mit Wasser und kocht anhaltend, so entsteht Dextrin und zuletzt d-Glucose. Beim Schmelzen von Cellulose mit Natron, Kali oder einem Gemenge beider entsteht Oxalsäure (Fabrication derselben). Ueber Tri- und Tetranitrocellulose (Schiessbaumwolle) s. u.

Hexaacetylcellulose, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$, bildet sich beim Erhitzen der Cellulose mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° als flockige Masse, die durch Alkalien leicht verseift wird.

Inulin (Dahlin, Helenin), $C_{36}H_{60}O_{30} + H_2O$. In den Knollen der Georginen (Dahlia pinnata), der Wurzel von Compositen (Inula Helenium) u. s. f. besonders reichlich im Herbst in gelöstem Zustande auftretend und daraus zu gewinnen durch Auskochen und Gefrierenlassen der Auszüge, wobei sich das Inulin abscheidet. Feines Pulver von Sphärokrystallen, hygroskopisch, bei 100° = $C_{36}H_{60}O_{30} + H_2O$. Linksdrehend; $(\alpha)_D = -36{\cdot}5°$. In heissem Wasser leicht löslich, sehr schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol. Jod gibt gelbe Färbung. Bei der Inversion entsteht nur d-Fructose.

Lichenin (Moosstärke), $(C_6H_{10}O_5)n$. Findet sich in Flechtenarten, besonders im isländischen Moos und wird durch Extrahiren mit concentrirter Salzsäure und Fällen des Extractes mit Alkohol gewonnen. Jod färbt schwach blau, wahrscheinlich in Folge beigemengter amorpher „Licheninstärke."

Paramylon, $(C_6H_{10}O_5)n$. Steht zwischen Stärke und Cellulose in der Mitte und tritt in kleinen Körnern, welche Aehnlichkeit mit der Weizenstärke haben, in einer Infusorienart Euglena viridis auf. Löst sich in Kalilauge und wird durch verdünnte Säuren wieder gefällt. Jodlösung gibt keine Färbung.

Sechswerthige zweibasische Säuren, $C_nH_{n-2}O_8$.

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms lässt 10 isomere Tetraoxyadipinsäuren $CO_2H \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2H$ voraussehen. Soweit bekannt, gehen dieselben sämmtlich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Bromwasserstoffsäure in Dehydroschleimsäure (s. u.) über — charakteristische Reaction.

Für die Gewinnung dieser Säuren oxydirt man die Zucker oder die Monocarbonsäuren mit Salpetersäure. Auch methylirte Zucker gehen bei diesem Verfahren unter Abspaltung des Methyls in Dicarbonsäuren über; so liefert z. B. α-Rhamnosecarbonsäure die Schleimsäure. Durch

„Pyridinumlagerung“ lässt sich dieselbe in Alloschleimsäure umlagern. Die Lactone der Dicarbonsäuren liefern durch Reduction unter geeigneten Bedingungen Aldehydocarbonsäuren und Monocarbonsäuren; z. B. gibt die aus Gluconsäure entstehende Zuckersäure successive Glucuronsäure und Gulonsäure (vgl. S. 260).

Für die Reinigung der Dicarbonsäuren benutzt man ihre schwer löslichen Salze.

1. u. 2. Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, in zwei optisch activen und einer inactiven Modificationen bekannt.

d-Zuckersäure, gew. Zuckersäure (acidum saccharicum) von Döbereiner. Diese Säure entsteht aus d-Glucose (Traubenzucker) oder d-Gluconsäure, sowie aus zahlreichen Kohlenhydraten, die bei der hydrolytischen Spaltung Traubenzucker liefern; ebenso erhält man sie aber auch aus (d-Gulose und) d-Gulonsäure (vgl. S. 260).

Zur Darstellung dampft man am besten 100 *gr* Stärke (die hydrolytisch nur Traubenzucker gibt) mit 100 *gr* Wasser und 500 cc. Salpetersäure 1·15 auf dem Wasserbade zuletzt bei 60—70° zum Syrup ab, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, neutralisirt mit trockenem CO_3K_2 und säuert mit Essigsäure stark an. Es scheidet sich hierauf saures zuckersaures Kali ab, das an der Pumpe filtrirt, auf porösen Thonplatten abgesaugt und nochmals umkrystallisirt wird. Ausbeute: gegen 20 *gr*. Die freie Säure wird am besten durch Zerlegung des Silbersalzes mit Salzsäure gewonnen.

Die Zuckersäure wurde nur als zerfliessliche, auch in Alkohol lösliche, rechtsdrehende Masse gewonnen und geht leicht in die einbasische Lactonsäure $C_6H_8O_7$ über, die bei 130—132° schmilzt. Kaliumpermanganat oxydirt ausschliesslich zu Rechtsweinsäure.

Das saure Kaliumsalz, $C_6H_9O_8K$, bildet schwerlösliche, $C_6H_9O_8(NH_4)$ etwas leichter lösliche Nadeln. Calciumsalz, $C_6H_8O_8Ca + H_2O$, wird durch Chlorcalcium flockig gefällt und nach einiger Zeit krystallinisch. Silbersalz, $C_6H_8O_8Ag_2$, aus neutralen Lösungen. Aethylester, $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Strahlige in Wasser lösliche Krystalle, deren krystallisirende Verbindung mit $CaCl_2$ zur Reinigung dient. Aethylestertetracetat, $C_6H_4O_8(C_2H_3O)_4(C_2H_5)_2$, aus dem vorigen durch Acetylchlorid; in Alkohol lösliche monocline Tafeln, Smp. 61°; in Wasser unlöslich. Die freie Zuckersäure gibt mit Acetylchlorid ein Diacetylzuckersäurelacton $C_6H_6O_7(C_2H_3O)_2$, Smp. 188°.

l-Zuckersäure entsteht, ganz wie die gewöhnliche Zuckersäure, aus der l-Gluconsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure und lässt sich in Form ihres sauren Kaliumsalzes leicht isoliren (B. **23**, 2621). Ebenso aus der l-Gluconsäure. Diese linksdrehende Zuckersäure gleicht durchaus der gewöhnlichen. Das Drehungsvermögen beider Säuren wird genügend stark für ihre Unterscheidung, wenn man die Salzlösungen ansäuert und kocht.

(d + l) Zuckersäure wurde in Form ihres sauren Kaliumsalzes durch Mischen äquivalenter Mengen der beiden vorstehenden activen Säuren erhalten; die Krystallform gestattet bei einiger Uebung die Unterscheidung dieser inactiven Modification.

3 u. 4. **Mannozuckersäuren** (Metazuckersäure), $C_6H_{10}O_8$, resp. deren Doppellactone $\overline{O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O}$ oder vielleicht $\overline{O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O}$. (Kiliani.)

Wie die einbasischen Gluconsäuren oder Gulonsäuren durch Oxydation in die zweibasischen Zuckersäuren, und die einbasische Galactonsäure in die zweibasische Schleimsäure übergeht, so entstehen aus den Mannonsäuren die zweibasischen Mannozuckersäuren.

d-Mannozuckersäure. Zur Darstellung oxydirt man mit Salpetersäure 1,2 das d-Mannonsäurelacton oder bequemer d-Mannose aus Steinnuss (Ausbeute 7·5 Proc. der Mannose). Die freie Säure geht alsbald in ihr Doppellaceton $C_6H_6O_6$ über, welches in Wasser schwerer löslich ist, als dasjenige der l-Säure, das polarisirte Licht nach rechts ablenkt und unter Gasentwicklung bei 180—190° schmilzt. (B. 24, 541).

l-Mannozuckersäure wird durch Oxydation des l-Mannonsäurelactons (= Arabinosecarbonsäurelacton) durch verd. Salpetersäure (Sp. G. 1, 2) gewonnen. Das Doppellacton, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, löst sich in der Kälte in ca. 8 Th. Wasser mit Linksdrehung, schmilzt lufttrocken bei 68°, wasserfrei (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) unter völliger Zersetzung allmählich gegen 180°. Natriumamalgam reducirt zu Mannit.

(d+l)-Mannozuckersäure resultirt beim Vermischen gleicher Theile l- und d-Mannozuckersäurelacton. Aus warmen Wasser lange Prismen, Smp. 190° unter Zersetzung.

5 u. 6. **Idozuckersäuren**, $C_6H_{10}O_8$, in der l- und d-Form, wurden durch Oxydation von l-Idonsäure und d-Idonsäure mit Salpetersäure gewonnen, als sehr leicht in Wasser lösliche Syrupe (B. 28, 1975).

7. **Schleimsäure** (acidum mucicum), $C_6H_{10}O_8$, ist eine der beiden optisch inactiven Tetraoxyadipinsäuren. Sie wurde von Scheele 1780 aus dem Milchzucker durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten, und entsteht ebenso aus Galactose, Galactonsäure, Dulcit, und vielen Gummiarten oder schleimigen Stoffen (daher der Name, acide muqueux), alles Materialien, die Galactose liefern können.

Zur Darstellung dampft man 100 *gr* grob gepulverten Milchzucker mit 1200 cc. Salpetersäure 1·15 in einer Schaale auf dem Wasserbad unter Umrühren bis auf 200 cc. ein, zerrührt mit Wasser, filtrirt die schwer lösliche Schleimsäure nach einigen Tagen ab, kocht und wäscht sie mit Wasser. Ausbeute: gegen 40 *gr*. — Galactose gibt bei der Behandlung mit Salpetersäure über 75% ihres Gewichts an Schleimsäure.

Die Schleimsäure bildet ein mikrokrystallinisches Pulver, das sich bei 14° in 300 Th., in der Siedehitze in 80 Th. Wasser löst. Sie ist optisch inactiv. Smp. gegen 213° unter Zersetzung; bei stärkerem Erhitzen entsteht Brenzschleimsäure ($C_6H_{10}O_8 = C_5H_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$), identisch mit α-Furfurancarbonsäure $C_4H_3O \cdot CO_2H$; Erhitzen mit Salzsäure liefert zunächst Dehydroschleimsäure = Furfurandicarbonsäure, $C_4H_2O(CO_2H)_2$. S. u. — Jodwasserstoff oder Natriumamalgam reduciren Schleimsäure zu Adipinsäure, Kochen mit Salpetersäure spaltet in Traubensäure und Oxalsäure. Dieses und die Bildung aus Rhamnosecarbonsäure führt zur Projectionsformel (S. 254) der Schleimsäure.

Dampft man eine wässrige Lösung von Schleimsäure ein, dann geht sie grösstentheils in ihre Lactonsäure $C_6H_8O_7$ über, die früher für ein Isomeres der Schleimsäure (unter dem Namen „Paraschleimsäure") gehalten worden ist; diese Lactonsäure wird, unterschiedlich von der Schleimsäure, durch Natriumamalgam reducirt.

Die Alkalisalze der Schleimsäure krystallisiren gut; aus ihren Lösungen kann man die meisten anderen durch Doppelzersetzung darstellen. Das saure Kaliumsalz, $C_6H_9O_8K + H_2O$ und das saure Ammoniumsalz, $C_6H_9O_8(NH_4) + H_2O$, sind in Wasser leichter löslich als die neutralen Salze. Das neutrale Ammoniumsalz, $C_6H_8O_8(NH_4)_2$, gibt bei der Destillation Pyrrol. Das Silbersalz, $C_6H_8O_8Ag_2$ (bei 100°), bildet einen weissen Niederschlag.

Dimethylester, $C_6H_8O_8(CH_3)_2$, zersetzt sich bei 165° ohne zu schmelzen. Diäthylester, $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$, schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Derselbe liefert mit Acetylchlorid bei 100° ein Tetracetat, $C_6H_4O_8(C_2H_3O)_4(C_2H_5)_2$. Smp. 177°, in Alkohol beim Erwärmen ziemlich lösl. Nadeln.

8. **Alloschleimsäure**, $C_6H_{10}O_8$ (E. Fischer 1891). Durch Erhitzen von 1 Th. Schleimsäure mit 10 Th. Wasser und 2 Th. Pyridin (zur Vermeidung der für die Umlagerung ungünstigen Lactonbildung) auf 140° während 3 Stunden erfolgt theilweise Isomerisirung, unter Bildung eines Gleichgewichtszustandes. Die neuentstandene Alloschleimsäure kann durch wiederholtes kurzes Auskochen des vorgereinigten Productes mit der zehnfachen Menge Wasser von der schwerer löslichen Schleimsäure getrennt werden. Die optisch inactive Alloschleimsäure schmilzt nicht ganz constant bei 166—171° unter starker Gasentwicklung und löst sich schon in 10—12 Th. kochenden Wassers rasch auf, um aus dieser Lösung nach längerer Zeit in mikroskopischen Nadeln wieder auszukrystallisiren. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung bildet sie ein Lacton.

9 u. 10. d-**Taloschleimsäure**, $C_6H_{10}O_8$, entsteht durch Oxydation der d-Talonsäure mit verdünnter Salpetersäure; farblose feine Blättchen; schmilzt gegen 158° unter Gasentwicklung. Erhitzen mit Pyridin verwandelt in die stereoisomere Schleimsäure.

l-Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, wird durch Oxydation von β-Rhamnosecarbonsäure mit Salpetersäure erhalten und schmilzt wie diese unter Zersetzung. Sie geht durch Umlagerung wie die d-Form in Schleimsäure über (B. **27**, 391).

Die 10 theoretisch möglichen stereoisomeren Tetraoxyadipinsäuren sind damit alle bekannt.

—————O—————

Isozuckersäure, $CO_2H \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CO_2H$, entsteht aus salzsaurem Glucosamin $C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$ (aus Chitin), das man mit Salpetersäure 1·2 vorsichtig oxydirt; man reinigt durch das Kalksalz. Die Isozuckersäure bildet rhombische Krystalle, leicht in Wasser (mit Rechtsdrehung) und in Alkohol löslich, schwer in Aether. Smp. 185°. Destillation der Isozuckersäure liefert (wie bei der Schleimsäure) Brenzschleimsäure, Erhitzen in ClH gibt Dehydroschleimsäure. Jodwasserstoff reducirt zu Adipinsäure, wie auch die übrigen Tetraoxydicarbonsäuren.

Während die gewöhnliche Isozuckersäure und einige ihrer Derivate Abkömmlinge eines Tetrahydrofurfurans sind, gibt es auch Verbindungen, die sich von einer um H_2O reicheren Tetraoxyadipinsäure, der Norisozuckersäure, ableiten, z.B. Norisozuckersäurediaethylester $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$, Smp. 73°, der schon im Vacuumexsiccator unter Wasserverlust rasch in gewöhnlichen Isozuckersäurediaethylester, $C_6H_6O_7(C_2H_5)_2$, Smp. 101°, übergeht (B. **27**, 118.).

Sieben- und mehrwerthige Verbindungen.

Von den hierhergehörigen Verbindungen wurden zwei siebenwerthige Alkohole, der Perseït und der Volemit in der Natur aufgefunden, die übrigen sind einstweilen nur künstlich dargestellt worden.

Die Glycosen $C_6H_{12}O_6$ wurden zuerst von Kiliani mit Hilfe von Cyanwasserstoffaddition und Verseifung der so gebildeten Oxycyanide $C_6H_{13}O_6 \cdot CN$ in siebenwerthige Monocarbonsäuren $C_6H_{13}O_6 \cdot CO_2H$ übergeführt. Die Aldosen (Aldehydalkohole) liefern so stereochemisch isomere Säuren mit normaler Verkettung der Kohlenstoffatome:

$CH_2(OH) \cdot [CO(OH)]_4 \cdot COH$ gibt $CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CO_2H$,

welche letzteren (aus Mannose, Glucose, Galactose) bei der Reduction n-Heptylsäure geben. Von den Ketosen (Ketonalkoholen) gelangt man

dagegen zu Carbonsäuren mit „verzweigter“ Kohlenstoffkette, deren Reduction zu Methylnormalbutylessigsäure führt:

$$CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot CH_2(OH) \text{ gibt}$$
$$CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_3\cdot C(CO_2H)(OH)\cdot CH_2(OH).$$

Die Lactone dieser Säuren lassen sich nun mit Natriumamalgam reduciren:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(\overline{O})\cdot\overline{CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO} + H_2 =$$
$$= CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COH.$$

Man kommt so zu zuckerähnlichen Substanzen mit 7 Kohlenstoffatomen, den Heptosen, die jedoch durch ihre Unfähigkeit zu gähren, von den Glycosen $C_6H_{12}O_6$ scharf unterschieden sind. Durch Oxydation gehen diese Heptosen wiederum zurück in die Carbonsäuren über, deren Aldehyde sie sind; bei fortgesetzter Reduction liefern sie dagegen die correspondirenden siebenwerthigen Alkohole (z. B. Perseït).

Weiter ist es nun bei ausreichend vorhandenem Material leicht möglich, durch wiederholte Anlagerung von CNH u. s. w. von den Heptosen in ganz entsprechendem Reactionscyclus zu den Octosen (s. u.) zu gelangen, von diesen zu den (oft wiederum gährungsfähigen) Nonosen u. s. f. (Vgl. B. **25**, R. 737.).

d-Mannosecarbonsäure, $C_7H_{14}O_8$, aus d-Mannose, Syrup, der beim längern Stehen oder rasch beim Behandeln mit absolutem Alkohol das in Wasser leicht lösliche, neutral reagirende Lacton $C_7H_{12}O_7$ gibt. Dasselbe krystallisirt aus warmem Alkohol auf Aetherzusatz in glänzenden Nadeln, Smp. 148—150°. Gibt bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor Heptolacton und normale Heptylsäure. Die Reduction mit Natriumamalgam liefert zuerst Mannoheptose und hierauf Perseït.

l-Mannosecarbonsäure (l-Mannoheptonsäure), $C_7H_{14}O_8$, durch Blausäureanlagerung an l-Mannose. Das Lacton schmilzt bei 153—155°.

(d + l) Mannosecarbonsäure aus d+l-Mannose mit dem Lacton Smp. 85°.

α-Glucoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, aus Traubenzucker (d-Glucose) mit CNH. Das gut krystallisirende, in Wasser leicht lösliche und neutral reagirende Lacton schmilzt bei ca. 145°. Mit Jodwasserstoff geht es gleichfalls in Heptolacton und normale Heptylsäure über; Natriumamalgam liefert dagegen Glucoheptose. Oxydation mit Salpetersäure gibt Pentaoxypimelinsäure. — Neben der α-Säure entsteht noch eine stereoisomere β-Glucoheptonsäure, deren Lacton bei 151—152° schmilzt.

α-Galaheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, aus Galactose vermittelst CNH. Das Lacton schmilzt gegen 151°. Natriumamalgam reducirt zu α-Galaheptose; Jodwasserstoff zu Heptolacton und normaler Heptylsäure. β-Galaheptonsäure entsteht neben der vorigen, mit der sie stereoisomer ist.

d-Fructosecarbonsäure, $C_7H_{14}O_8$, aus Fruchtzucker, geht leicht in ihr Lacton über, das bei der Reduction mit Jodwasserstoff zunächst ein α-Methylcaprolacton und hierauf Methylbutylessigsäure liefert.

d-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7 = CH_2(OH)\cdot[CH(OH)]_5\cdot COH$. Aus Mannosecarbonsäurelacton in saurer Lösung mit Natriumamalgam. Mannoheptose krystallisirt aus Alkohol in kugelförmigen Aggregaten feiner Nadeln, Smp. 134—135°. Rechtsdrehend, nicht gährungsfähig mit Bierhefe. Im Uebrigen gibt sie die Reactionen der Glycosen $C_6H_{12}O_6$ (vgl. B. **23**, 2228). Mit CNH erhält man Mannooctonsäure etc. Reduction liefert Perseït. Perseït, $C_7H_{16}O_7$, aus den Früchten von Laurus Persea, krystallisirt leicht in kleinen Nadeln, die sich bei 15° in 16 Th. kaltem, sehr leicht in heissem Wasser lösen; weniger löslich in Alkohol. Smp. 188° (corr.). Selbst in concentrirter Lösung optisch inactiv, wird er auf Zusatz von Borax rechtsdrehend. Der Körper ist nach Maquenne (B. **21**, 798) ein siebenwerthiger Alkohol. Dementsprechend wurde er syn-

thetisch durch Reduction seines Aldehyds, der d-Mannoheptose (aus d-Mannosecarbonsäure) erhalten. (B. **23**, 936.).

l-Mannoheptose, durch Reduction des Lactons. l-Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$; wird durch Reduction der l-Heptose ebenso gewonnen, wie der Perseït oder d-Mannoheptit aus d-Mannoheptose; der l-Mannoheptit, Smp. 187°, ist dem Perseït als dessen optisch Isomeres sehr ähnlich.

α-Glucoheptose, $C_7H_{14}O_7$, die aus dem α-Lacton gewonnen wird, krystallisirt aus Wasser in prachtvollen Tafeln, die gegen 190° unter Zersetzung schmelzen. Der Zucker wird durch weitere Einwirkung von Natriumamalgam zu Glucoheptit, $C_7H_{16}O_7$, Smp. 128°, reducirt. Die isomere β-Glucoheptose, aus dem β-Lacton, Syrup.

α- und β-Galaheptose, $C_7H_{14}O_7$, aus den Lactonen der Galactosecarbonsäuren. α-Galaheptose, Syrup, gibt bei der Reduction α-Galaheptit, $C_7H_{16}O_7$, Nadeln von Smp. 188°. β-Galaheptose bildet süssschmeckende Säulen, Smp. ca. 199°.

Volemit, $C_7H_{16}O_7$. Von den vorstehenden Heptiten verschieden ist der in einem Hut-Pilz, Lactarius volemus aufgefundene Volemit, (B. **28**, 1973.). Dieser rechtsdrehende Heptit schmilzt bei 151°.

Pentaoxypimelinsäure, $CO_2H\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2H$, aus α-Glucoheptonsäure durch Digestion mit 1 Th. Salpetersäure 1·2 bei 40° während 24 Stunden. Das in Nadeln oder Prismen krystallisirende Lacton $C_7H_{10}O_8$ schmilzt bei 143°; mit Basen geht es alsbald in Salze $C_7H_{10}O_9Me_2$ der zweibasischen Pentaoxypimelinsäure über. — Durch Oxydation von β-Glucoheptonsäure erhält man das isomere Lacton $C_7H_{10}O_8$, Smp. gegen 177°.

Carboxygalactonsäure, $CO_2H\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2H$, aus Galactosecarbonsäure mit Salpetersäure 1.12. Mikroskopische tafelförmige Prismen, die bei 171° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Das saure Kaliumsalz, $2\,C_7H_{11}O_9K + 3H_2O$, seidenglänzende, zu Warzen vereinigte Nadeln; Cadmiumsalz, $C_7H_{10}O_9Cd + 2\,H_2O$, krystallinisch, dienen zur Reindarstellung der Säure. — Bei der Darstellung der Säure gewinnt man als Zwischenproduct eine Aldehydgalactonsäure, $COH\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2H$, grosse farblose Krystalle, Smp. 205—206°, ein Analogon der Glycuronsäure.

Tetrahydroxy-n-butantricarbonsäure, $CO_2H\cdot[CH(OH)]_3\cdot C(OH)(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation von Fructosecarbonsäure. Smp. 146—147°. Characteristisch ist für diese dreibasische Säure das einfach saure Kaliumsalz $C_7H_8O_{10}K_2$.

d-Mannoctonsäure, $C_8H_{16}O_9$, aus d-Mannoheptose und CNH. Zur Reinigung des Products dient das Phenylhydrazid, Smp. 243°, aus welchem man das krystallinische, süss schmeckende, neutral reagirende und nicht ganz constant von 167—170° schmelzende Lacton $C_8H_{14}O_8$ erhält.

Glucooctonsäuren, $C_8H_{16}O_9$, α- und β-, entstehen aus α-Glucoheptose mit CNH Das Lacton der α-Säure schmilzt unscharf bei 145—147°, das der β ebenso bei 186—188°.

Galaoctonsäure, $C_8H_{16}O_9$. Aus α-Galaheptose und CNH; krystallinisches Lacton.

d-Mannoctose, $C_8H_{16}O_8$. aus dem vorstehenden Lacton mit Natriumamalgam als farbloser, in Wasser leicht löslicher, mit Hefe nicht gährungsfähiger Syrup, der gut krystallisirendes Hydrazon und Osazon liefert. d-Mannoctit, $C_8H_{18}O_8$, aus Mannoctose durch fortgesetzte Einwirkung von Amalgam; dieser achtwerthige Alkohol ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und daher leicht zu reinigen. Farblose, mikroskopische Täfelchen, die bei 250° erweichen und gegen 258° schmelzen.

α-Glucooctose, $C_8H_{16}O_8$, aus α-Lacton (Smp. 145—147°), krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln mit $2\,H_2O$ und schmilzt bei 93°. Reduction gibt Glucooctit, $C_8H_{18}O_8$, einen achtwerthigen Alkohol vom Smp. 141°.

Galaoctose, $C_8H_{16}O_8$. Smp. 111°, aus α-Galaoctonsäure, wird weiter zu Galaoctit $C_8H_{18}O_8$, Smp. ca. 232°, reducirt.

d-Mannonononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$, aus d-Mannoctose und CNH. Man reinigt wiederum durch das Phenylhydrazid, Smp. ca. 254°. Das Lacton $C_9H_{16}O_9$ krystallisirt in feinen Nadeln, schmeckt süss, reagirt neutral und ist in Wasser leicht löslich; Smp. 175—177°. Linksdrehend, wie die Lactone der Octonsäure und Heptonsäure.

Gluconononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$, entsteht vorwiegend in einer Form aus α-Glucooctose und CNH, und lässt sich vermittelst des Barytsalzes isoliren.

d-Mannononose, $C_9H_{18}O_9$, weisse krystallinische Masse, ebenso leicht gährend, wie Mannose oder Traubenzucker.

Gluconononose, $C_9H_{16}O_9$, wurde aus Gluconononsäure als syrupöser, nicht gährungsfähiger Zucker erhalten und gibt mit Natriumamalgam einen gesättigten neunwerthigen Alkohol: Gluconononit, $C_9H_{20}O_9$, aus heissem Wasser lange Tafeln, Smp. 194°.

Nach den vorliegenden Resultaten lässt sich der Aufbau der complicirteren Zuckerarten fast ebenso leicht wie die Synthese der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Säuren bewerkstelligen (Fischer, B. **23**, 2238; **29**, R. 9.).

Stickstoffhaltige Verbindungen der Fettreihe.

Das Cyan, $*C\vdots N$, so benannt weil es mit Eisen blaue (κυανος) Verbindungen zu liefern vermag, ist eine den Halogenen in ihrem Gesammtverhalten ähnliche einwerthige Atomgruppe (Radical), die man in zahlreichen Verbindungen antrifft. Als eigenthümliche Modification des Cyans erscheint das Isocyan, $C\vdots N*$ oder $C:N*$, eine Atomgruppe, in der entweder fünfwerthiger Stickstoff oder zweiwerthiger Kohlenstoff angenommen werden muss. Zwar kennt man nur einen dem Chlorwasserstoff ClH entsprechenden Cyanwasserstoff, die Blausäure $H\cdot C\vdots N$, aber zwei dem Chlormethyl CH_3Cl entsprechende Verbindungen $CH_3(CN)$, nämlich das Methylcyanid oder Acetonitril, $H_3C\cdot C\vdots N$, und das Methylisocyanid, $H_3C\cdot N\vdots C$, zwei in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten durchaus verschiedene Substanzen. Aehnliche Isomerieen, deren Erklärung indessen noch nicht in allen Fällen mit der erwünschten Sicherheit hat gegeben werden können, sind durch die grosse Gruppe der Cyanverbindungen hindurch vielfach anzutreffen.

Cyanverbindungen, namentlich das Cyankalium CNK, entstehen durch directen Zusammentritt ihrer Elemente, z. B. beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Gegenwart von Pottasche. Sie bilden in der Praxis wegen ihrer leichten Zugänglichkeit eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Synthese stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, und da viele dieser letzteren sich auch theoretisch von Cyaniden ableiten lassen, so erscheint es nicht unzweckmässig, die Besprechung der ganzen Körperclasse mit derjenigen der Cyanverbindungen zu beginnen. Wesentlich erleichtert wird eine Uebersicht derselben durch die schon erwähnte Analogie zwischen den Halogenen und dem Cyan. Der dem Chlorwasserstoff HCl ähnliche Cyanwasserstoff HCN bildet wie jener Salze, die Cyanide, welche den Chloriden (oder Bromiden etc.) in manchen Eigenschaften durchaus gleichen: die Salze z. B. der Alkalien krystallisiren in Würfeln, das Cyansilber bildet einen in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag u. s. f. Wie das freie Chlormolecül nicht ein Einzelatom Cl ist, sondern aus 2 Atomen (Cl_2) besteht, so ist das Radical $*CN$ für sich nicht existenzfähig, sondern verdoppelt, in Freiheit gesetzt, alsbald sein Molecül zu $CN\cdot CN$. In diesem Cyangas verbrennen die Alkalimetalle zu Cyaniden, ganz so wie dieses auch im Chlorgas unter Bildung von Chloriden geschieht.

Die in den Cyanverbindungen vorhandene dreifache Bindung des N-atoms an den Kohlenstoff kann durch directe Anlagerung anderer Elemente in eine doppelte oder einfache übergeführt werden.

1. Durch Aufnahme von Sauerstoff (und entsprechend verhält sich Schwefel) gehen die Cyanide in Isocyanate (resp. die schwefelhaltigen Sulfocyanate) über, in denen man doppelt an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff anzunehmen hat, und die sich von der leicht polymerisirbaren gewöhnlichen Isocyansäure O:C:N·H ableiten:

$$K\cdot C\vdots N + O = O:C:N\cdot K;\quad K\cdot C\vdots N + S = S:C:N\cdot K.$$

Dem hierdurch aus dem Cyankalium gebildeten Kaliumisocyanat entsprechen analog constituirte Alkylester, wie Methylisocyanat, $O:C:N\cdot CH_3$; ausserdem kennt man aber noch isomere „normale" Ester, z. B. Methylcyanat, $N\vdots C\cdot O\cdot CH_3$, das bei Einwirkung von Chlorcyan CNCl auf Natriummethylat, $Na\cdot O\cdot CH_3$, entsteht. Eine normale Cyansäure, $N\vdots C\cdot O\cdot H$, ist dagegen nicht bekannt. (Vgl. Pseudomerie S. 187).

2. Behandelt man den Cyanwasserstoff oder ein Alkylcyanid, wie z. B. Methylcyanid, mit nascirendem Wasserstoff (aus Zink und Schwefelsäure), so wird dieser aufgenommen und es entsteht ein Amin, in welchem der Stickstoff nur noch einfach an den Kohlenstoff gebunden erscheint:

$$H\cdot CN + 2\,H_2 = H\cdot CH_2\cdot NH_2 \text{ (Methylamin).}$$
$$CH_3\cdot CN + 2\,H_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot NH_2 \text{ (Aethylamin).}$$

3. In ähnlicher Weise sind die Cyanide im Stande, unter dem Einflusse von Säuren oder Alkalien die Elemente des Wassers aufzunehmen, wobei zunächst immer ein Säureamid entsteht, während bei fortgesetzter Wasseraufnahme das Stickstoffatom in Form von Ammoniak ganz vom Kohlenstoff abgelöst wird, so dass Säurehydrat und NH_3 resultiren:

$$CH_3\cdot CN + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot NH_2 \text{ (Acetamid)};$$
$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot OH + NH_3.$$

Unterschiedlich hiervon zerfallen die Isocyanide unter Wasseraufnahme in Amine und Ameisensäure (s. u.).

Indem man in solchen Molecülen, welche die Gruppen $*C\vdots N$, $\overset{*}{*}C{:}NH$ und $\overset{*}{*}C\cdot NH_2$ enthalten, alle Arten von Substitutionen auszuführen vermag, gelangt man zu einer ganzen Reihe von wichtigen Körperclassen.

Umgekehrt verliert Ammoniumacetat bei der trocknen Destillation Wasser und liefert Amid, das durch weitere Wasserentziehung (vermittelst P_2O_5) schliesslich in Methylcyanid (Acetonitril) übergeht:

$$CH_3\cdot CO\cdot ONH_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH_2 \text{ (Acetamid)} + H_2O;$$
$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 = CH_3\cdot CN \text{ (Acetonitril)} + H_2O.$$

Amine und Amide lassen sich als „substituirte Ammoniake" auffassen, d. h. als Ammoniak, in welchem Wasserstoffatome durch Alkohol- resp. Säureradicale ersetzt sind:

$\cdot H$	$\cdot CH_3$	$\cdot C_{16}H_{33}$	$\cdot COH$	$\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$
$N\cdot H$	$N\cdot H$	$N\cdot H$	$N\cdot H$	$N\cdot H$
$\cdot H$	$\cdot H$	$\cdot H$	$\cdot H$	$\cdot H$
Ammoniak	Methylamin	Hexadecylamin	Formamid	Palmitamid

und dementsprechend gelingt auch mit Leichtigkeit ihre Darstellung durch Einwirkung von NH_3 auf die Halogenverbindungen von Alkohol- oder Säureradicalen:

$$\begin{array}{l} \cdot H \\ N \cdot H \\ \cdot H \end{array} + CH_3.J = \begin{array}{l} \cdot CH_3 \\ N \cdot H \\ \cdot H \end{array} + HJ$$

Methyljodid — Methylamin

$$\begin{array}{l} \cdot H \\ N \cdot H \\ \cdot H \end{array} + C_{15}H_{31} \cdot COCl = \begin{array}{l} \cdot CO.C_{15}H_{31} \\ N \cdot H \\ \cdot H \end{array} + HCl.$$

Palmitylchlorid — Palmitamid

Ganz so wie vom Ammoniak, leiten sich auch vom Hydroxylamin, $H_2N \cdot OH$, und vom Hydrazin, $H_2N \cdot NH_2$, interessante und wichtige Stickstoffverbindungen ab, s. u. Ferner lassen sich nicht nur die „Reste" $(N \cdot OH)$ und $(N \cdot NH_2)$ dieser beiden Verbindungen in organische Substanzen einführen, es ist das auch der Fall mit den Resten (NO_2) und (NO) der Salpetersäure und salpetrigen Säure, wie auch mit einigen anderen stickstoffhaltigen Radicalen der anorganischen Chemie, wodurch man jedesmal zu wohl charakterisirten Körperclassen gelangt.

Cyanverbindungen.

Cyanwasserstoff, Cyanide und Isocyanide.

Cyanwasserstoff, Blausäure (Formonitril), CNH. Scheele entdeckte die Blausäure 1782; Gay-Lussac erhielt sie wasserfrei und ermittelte ihre Zusammensetzung 1811; ihre Darstellung beruht auf der Zersetzung von Cyanmetallen, namentlich Ferrocyankalium, durch stärkere Säuren (s. u.).

In Verbindung mit Traubenzucker und Benzaldehyd findet man Blausäure (= Säure des Berlinerblaus) als ein durch verdünnte Säuren oder Wasser und Emulsin spaltbares Glycosid, das Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11}$, in den bittern Mandeln etc. Wie aus Cl_2 und H_2 der Chlorwasserstoff entsteht, so erhält man aus Cyangas und Wasserstoff Blausäure durch die dunkle elektrische Entladung oder Erhitzen auf ca. 500°: $C_2N_2 + H_2 = 2\,CNH$; ebenso aus Acetylen und Stickstoff: $C_2H_2 + N_2 = 2\,CNH$. Von theoretischem Interesse ist die Bildung der Blausäure beim Zerfall von ameisensaurem Ammoniak durch Destillation: $COH \cdot ONH_4 = CNH + 2H_2O$. Cyanammonium bildet sich aus Chloroform und Ammoniak bei hohen Temperaturen:

$$CHCl_3 + 5NH_3 = CN \cdot NH_4 + 3NH_4Cl;$$

auch aus Ammoniak und glühenden Kohlen entsteht Cyanammonium.

Besonders bei Gegenwart von Alkalimetallen vereinigen sich Kohlenstoff und Stickstoff, am leichtesten in statu nascendi: $C + N + K = CNK$. Hierauf beruht eine noch jetzt im Grossen benutzte Gewinnungsmethode von Cyaniden, insbesondere des nicht giftigen und gut krystallisirenden gelben Blutlaugensalzes oder Ferrocyankaliums, $(CN)_6FeK_4$, das als Ausgangsmaterial für die meisten anderen Cyanverbindungen dient. Man schmilzt kohlenstoff- und stickstoffhaltige Abfälle (Blut, Leder, Wolle, Haare, Horn etc.) in eisernen Kesseln unter möglichstem Luftabschluss mit Pottasche und Eisenspähnen zusammen. Es bildet sich CNK und gleichzeitig gibt das Eisen mit dem Schwefel der thierischen Substanzen Schwefeleisen. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, wobei sich das im Gegensatz zu dem durch Wasser zersetzlichen Cyankalium beständige Ferrocyankalium bildet: $6\,CNK + FeS = (CN)_6FeK_4 + K_2S$ und dampft die Laugen zur Krystallisation ein.

Neuerdings wird zur Darstellung von Cyanverbindungen auch die an Cyan reiche Reinigungsmasse der Gasanstalten (gemahlener und durch Sägespähne gelockerter Raseneisenstein, ein Eisenhydroxyd) verwendet, welche Rhodanammonium und Eisencyanide enthält. Man laugt das Rhodanammonium und andere Ammoniaksalze mit Wasser aus, und erhitzt den mit Kalk gemengten Rückstand durch Wasserdampf, wobei die Eisencyanide in lösliches Ferrocyancalcium, $(CN)_6FeCa_2$ übergehen. Man zieht nunmehr auch dieses aus, concentrirt und fällt vermittelst 2 KCl in der Hitze das fast unlösliche Ferrocyankaliumcalcium $(CN)_6FeCaK_2$, welches durch CO_3K_2 unter Abscheidung von CO_3Ca vollständig in $(CN)_6FeK_4$ umgewandelt wird. Neuerdings gewinnt man auch Rhodanammon $CNS \cdot NH_4$ aus CS_2 und $2NH_3$, führt dasselbe zunächst in Calciumrhodanid und dieses in Kaliumrhodanid über, das man vermittelst Eisen entschwefelt und zugleich durch das entstandene FeS (s. o.) in Ferrocyankalium überführt. In der Technik wird das Ferrocyankalium auf Cyankalium verarbeitet (s. u.), hauptsächlich aber auf Berlinerblau. S. Anorg. Chemie, II. Aufl. S. 393.

Zur Darstellung der Blausäure mischt man in einem Rundkolben 10 Theile mässig fein gepulvertes krystallisirtes Ferrocyankalium mit 11 Theilen Wasser und 6 Thln. SO_4H_2, verbindet mit einem Liebig'schen Kühler durch welchen zweckmässig Eiswasser durchfliesst, und erhitzt den Kolben in einem gut passenden halbkugelförmigen Sandbade. Die alsbald übergehende nahezu reine Blausäure wird in einer Vorlage aufgefangen, die an den Kühler vermittelst Korks befestigt ist und sich in einer Kältemischung befindet. Man nimmt die Operation am besten im Freien oder doch unter einer guten Abzugsnische vor; Vorsicht ist auch dann erforderlich, wenn der Kolbeninhalt (besonders gegen Ende der Destillation) stark stösst. Die so dargestellte Blausäure wird mit Chlorcalcium entwässert, das man nur allmählich zugibt, um Erwärmung und Entweichen von Blausäure zu vermeiden. Unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei der Darstellung, wird die wasserfreie Säure nochmals überdestillirt, indem man den Kolben in ein Wasserbad von 40—50° eintaucht und das Uebergehende wieder im Kältegemisch auffängt. Verwendet man bei der Darstellung eine grössere Wassermenge (bis zu 40 Thl.), dann destillirt verdünnte wässrige Säure über.

Die vollkommen reine Blausäure bildet eine beständige Flüssigkeit, die bei —15° erstarrt und bei +26·5° siedet. $D_7 = 0{\cdot}706$; $D_{18} = 0{\cdot}697$. Mit Wasser ist sie mischbar; kleine Mengen Wasser und Ammoniak wirken rasch zersetzend; die verdünnte wässrige Lösung wird jedoch durch den Zusatz geringer Mengen Salz- oder Schwefelsäure haltbarer. Die Blausäure brennt mit blauvioletter Flamme. Sie ist äusserst giftig, ebenso schon ihre Dämpfe, die einen an Bittermandelöl erinnernden stechenden und im Schlund heftig reizenden Geruch besitzen. Als Gegengifte kommen Chlor oder Bleichkalk zur Anwendung. Der Nachweis der Blausäure ist noch mit Spuren möglich durch Ueberführung in Berlinerblau oder in Rhodaneisen (Rothfärbung). Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien geht die Blausäure in Ameisensäure über: $CNH + 2H_2O = COH \cdot OH + NH_3$, durch Mischen der gut abgekühlten Blausäure mit 1 Mol. äusserst concentrirter Salzsäure entsteht Formamid $COH \cdot NH_2$. Mit nascirendem Wasserstoff bildet sich Methylamin, $CH_3 \cdot NH_2$. Krystallinische Additionsproducte wie HC : N : HCl (ebenso mit HBr, HJ), werden durch Wasser und Alkohol leicht gespalten. Die Blausäure verbindet sich auch mit Metallchloriden: $SnCl_4 + 2HCN$; $SbCl_5 + 3HCN$. Unter Umständen polymerisirt sie sich zu einer krystallinischen Substanz, die in der Wärme verpufft. Ihre Fähigkeit, sich namentlich an Aldehyde anzulagern, ist von Bedeutung für die Synthese (Milchsäure S. 174, Kohlenhydrate S. 268, u. s. f.).

Metallcyanide. Die Salze der Blausäure leiten sich von dieser durch Ersatz des H-atoms durch Metall ab und erhalten somit die allgemeine Formel CNM. Doch deuten einzelne Reactionen derselben auf eigenthümliche Isomerieerscheinungen hin; so verhält sich z. B. das Cyansilber bei der Bildung der Isonitrile wie $C \vdots N \cdot Ag$.

Cyanammonium, $CN \cdot NH_4$. Aus NH_3 und glühenden Kohlen, sowie aus $CHCl_3$ und NH_3 (s. o.). Aus Blausäure und Ammoniak; trocken durch Erhitzen von $ClNH_4$ mit CNK oder von 1·5 Thln. Ferrocyankalium mit 1 Thl. $ClNH_4$. — Farblose Würfel, die sich gegen 40° verflüchtigen. In Wasser und Alkohol sehr löslich. Reagirt alkalisch. Aeusserst giftig.

Cyankalium, CNK. Ueber verschiedene Bildungsweisen s. o. Metallisches Kalium verbrennt in Cyangas zu Cyankalium. Reines Cyankalium entsteht, wenn man scharf getrocknetes Ferrocyankalium in einem eisernen Tiegel bei Luftabschluss schmilzt:

$$(CN)_6FeK_4 = 4CNK + FeC_2 + N_2.$$

Bei Zusatz von Pottasche erhält man isocyanathaltiges sog. Liebig'sches Cyankalium, das für manche Zwecke rein genug ist:

$$(CN)_6FeK_4 + CO_3K_2 = 5\,CNK + CONK + CO_2 + Fe.$$

Ganz reines Cyankalium wird durch Einleiten oder Zufügen von Blausäure aus einer Lösung von KOH (1 Thl.) in Alkohol (3 Thle.) niedergeschlagen. — Würfel oder Octaeder. Sehr giftig. In Wasser leicht löslich und an feuchter Luft zerfliesslich. Die wässrige Lösung riecht nach Blausäure, da diese schwache Säure schon durch das Kohlendioxyd der Luft in Freiheit gesetzt wird. In absolutem Alkohol ist Cyankalium so gut wie unlöslich. Seine wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen in Ameisensäure und Ammoniak; unter Luftabschluss geschmolzen, ist das Salz beständig, nimmt dagegen bei Luftzutritt Sauerstoff auf und vereinigt sich auch mit Schwefel (S. 293). Wegen seiner Verwandtschaft zu Sauerstoff und Schwefel bildet das Cyankalium bei höherer Temperatur ein vortreffliches Reductionsmittel, das u. a. zu qualitativen Prüfungen vielfache Verwendung findet:

$$HgO + CNK = Hg + CONK; \quad 2As_2S_3 + 6CNK = As_4 + 6CSNK.$$

Mit unlöslichen Cyaniden, z. B. CNAg, bildet es leicht lösliche Doppelcyanide, wie $CNAg \cdot CNK$, aus denen das Metall sich leicht niederschlagen lässt (Verwendung in der Galvanoplastik und in der Photographie). Ferner dient es neben Ferrocyankalium zur Darstellung organischer Cyanide. — Cyannatrium $CN \cdot Na$ wird aus alkoholischer Natronlösung durch wasserfreie Blausäure ausgefällt. Cyanquecksilber $(CN)_2Hg$. Man löst HgO in verdünnter wässriger Blausäure oder kocht Berlinerblau mit HgO bis zum Verschwinden des Blaus. Seine wässrige Lösung lässt sich unzersetzt eindampfen; das Salz krystallisirt in quadratischen Prismen. Gegen 400° gibt es Quecksilber ab; bei noch stärkerem Erhitzen entwickelt sich Cyangas, C_2N_2.

Cyansilber, CNAg. Blausäure und Cyanide fällen aus Silberlösung weisses käsiges Cyansilber, am Lichte beständig. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Durch Salzsäure wird es zersetzt. In NH_3 löst es sich als $CNAgNH_3$ und in CNK unter Bildung von gut krystallisirendem $CNK \cdot CNAg$ (s. o.). Gegen einzelne Jodide verhält sich

das Cyansilber, wie wenn das Ag-atom an Stickstoff gebunden wäre: C ⋮ N·Ag, und gibt zur Bildung von Isonitrilen Veranlassung; in anderen Fällen reagirt es ganz wie Ag·C ⋮ N.

Cyanhaloide. Chlorcyan, CNCl. Man leitet Chlor in 15—20-procentige Blausäure unter Kühlung ein und destillirt das ausgeschiedene Chlorcyan über HgO. Auch aus Chlor und $(CN)_2Hg$. Erstarrt bei —5° und siedet bei 15·5°. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich; leicht in Alkohol und Aether. Riecht heftig und erstickend. Polymerisirt sich zu Cyanurchlorid.

Cyanbromid (Bromcyan), CNBr. Aus Blausäure und Brom Würfel. Smp. 52°, Sdp. 62°. Polymerisirbar.

Cyanjodid (Jodcyan), CNJ. Aus pulverisirtem Cyanquecksilber (1 Thl.) und Jod (2 Thl.) in ätherischer Lösung. Farblose Nadeln oder Würfel, die gegen 50° sublimiren. Es polymerisirt sich nicht.

Nitrile und Isonitrile.

Deutlicher wie bei den Cyanmetallen treten Isomerieerscheinungen bei den Alkylverbindungen der Cyangruppe zu Tage, indem es hier zwei scharf geschiedene isomere Reihen gibt, die normalen Cyanide und die Isocyanide.

Cyanide der Alkoholradicale oder Nitrile.

Darstellungsweisen. 1. Die Alkylcyanide lassen sich darstellen durch Destillation von CNK mit ätherschwefelsauren Salzen, wobei meistens kleine Mengen von Isocyaniden mitgebildet werden, die man durch Schütteln mit wenig Salzsäure entfernen kann:

$$SO_4K(C_2H_5) + CNK = SO_4K_2 + CN\cdot C_2H_5$$

oder durch Erhitzen von Alkyljodiden in alkoholischer Lösung mit CNK unter Druck:

$$C_2H_5J + CNK = KJ + CN\cdot C_2H_5.$$

2. Eine sehr ergiebige Darstellungsmethode beruht auf der Destillation von Ammoniumsalzen der Fettsäuren, besser noch der Amide, mit P_2O_5 oder mit PCl_5 (welches in vielen Fällen am leichtesten einwirkt):

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2 = C_2H_5\cdot CN + H_2O;$$
$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2 + PCl_5 = C_2H_5\cdot CN + POCl_3 + 2ClH.$$

3. Die aus den primären Säureamiden mit Brom und Alkali gebildeten Bromamide, wie $C_2H_5\cdot CO\cdot NHBr$, geben mit PCl_5 Nitrile.

4. Höhere primäre Amine lassen sich durch Einwirkung von Brom und Kalilauge in Nitrile überführen:

$$C_8H_{17}\cdot CH_2\cdot NH_2 + 2Br_2 + 2KOH = C_8H_{17}\cdot CH_2\cdot NBr_2 + 2KBr + 2H_2O;$$
$$C_8H_{17}\cdot CH_2\cdot NBr_2 + 2KOH = C_8H_{17}\cdot CN + 2KBr + 2H_2O.$$

5. Aldehyde geben mit Hydroxylamin Aldoxime (s. d.), und diese bei Wasserentziehung (Essigsäureanhydrid) Nitrile.

Verhalten. Als Homologe des Cyanwasserstoffs oder Formonitrils erweisen sich die Alkylcyanide, $CN(C_nH_{2n+1})$, oder Nitrile der Fett-

säuren, ätherisch riechende und unzersetzt destillirbare Substanzen. Vom Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$, Smp. 19°, aufwärts sind es feste Körper.

Wie die Blausäure durch nascirenden Wasserstoff in Methylamin übergeht, liefern die höheren Cyanide Aethylamin, Propylamin, u. s. f.

Beim Ueberhitzen mit Wasser oder der Einwirkung von wässrigen Säuren und Alkalien bilden die Nitrile Säuren und Ammoniak:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN + 2H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + NH_3.$$

Als Zwischenproducte dieser Reaction sind die Säureamide zu betrachten: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN + H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

Lagert sich statt H_2O an ein Cyanid H_2S an, so entsteht ein Thiamid: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN + H_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$.

Durch Aufnahme von 2ClH entstehen Amidchloride, z. B. $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot NH_2$, von HCl Imidchloride, z. B. $CH_3 \cdot CCl{:}NH$. Diese Amidchloride und Imidchloride, bisher nur in der aromatischen Reihe isolirt, sind häufig Zwischenproducte der Einwirkung von PCl_5 auf Säureamide, unter schliesslicher Bildung von Säurenitrilen (s. o.).

Von den Nitrilen oder Alkylcyaniden ausgehend kann man ausser den primären Säureamiden (vermittelst conc. Schwefelsäure) auch noch secundäre und tertiäre Säureamide, ferner Imidoäther, Amidine und Amidoxime gewinnen.

Wie man sieht, sind die Nitrile sehr additionsfähige Körper.

Säurenitrile, oder: Cyanide der Alkoholradicale.

Benennung	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Cyanwasserstoff, Formonitril	$H \cdot CN$	$-15°$	$+26{\cdot}5°$	$D_7 = 0{\cdot}706$
Methylcyanid, Acetonitril	$CH_3 \cdot CN$	—	$81{\cdot}5°$	$D_0 = 0{\cdot}805$
Aethylcyanid, Propionitril	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$	—	98°	$D_0 = 0{\cdot}801$
1. Normalpropylcyanid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	—	$118{\cdot}5°$	$D_{12{\cdot}5} = 0{\cdot}795$
2. Isopropylcyanid	$(CH_3)_2CH \cdot CN$	—	108°	—
1. Normalbutylcyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$	—	140°	$D_0 = 0{\cdot}8164$
2. Isobutylcyanid	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN$	—	130°	$D_0 = 0{\cdot}8227$
3. Tertiärbutylcyanid	$(CH_3)_3C \cdot CN$	$+15$—$16°$	105—106°	—
Isoamylcyanid, Isocapronitril	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	—	155°	$D_{20} = 0{\cdot}8061$
Dimethyläthylacetonitril	$(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot CN$	—	130°	—
Normalhexylcyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CN$	—	178°	—
Normalheptylcyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CN$	—	198°	$D_{13} = 0{\cdot}8201$
Normaloctylcyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CN$	—	216°	—
Lauronitril	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CN$	$+4°$	198° (100 *mm*)	$D_4 = 0{\cdot}8350$
Myristonitril	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CN$	19°	$226{\cdot}5°$ (100 *mm*)	$D_{19} = 0{\cdot}8281$
Palmitonitril	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CN$	31°	$251{\cdot}5°$ (100 *mm*)	$D_{31} = 0{\cdot}8224$
Stearonitril	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CN$	41°	$274{\cdot}5°$ (100 *mm*)	$D_{41} = 0{\cdot}8178$

Acetonitril, Methylcyanid, $CH_3 \cdot CN$. Im rohen Theerbenzol; aus Acetamid mit P_2O_5. In reichlichster Menge erhält man es neben Diacetamid bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamid (B. 23, 2394).

Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Sdp. $81{\cdot}5°$. $D_0 = 0{\cdot}805$. Brennt mit violetter Flamme. Mischt sich mit Wasser; durch Salze aus

der wässrigen Lösung abscheidbar. Mit nascirendem Wasserstoff entsteht Aethylamin, mit Natrium Kyanmethin. Verbindet sich mit Halogenwasserstoffen. Geht beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Essigsäure über.

Chloracetonitril, $CH_2Cl \cdot CN$, aus Chloracetamid, $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH_2$. Stechend riechende Flüssigkeit; Sdp. 127°; $D_{20} = 1{\cdot}193$. — Dichloracetonitril, $CHCl_2 \cdot CN$, Sdp. 112—113°; $D_{11{\cdot}4} = 1{\cdot}374$. — Trichloracetonitril, $CCl_3 \cdot CN$. Aus Trichloracetamid oder durch Chloriren von Acetonitril. Sdp. 83—84°.

Propionitril, Aethylcyanid. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$. Durch Erhitzen von Aethyljodid, Aethylalkohol und reinem CNK auf 180°. Aetherisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 98°. $D_0 = 0{\cdot}801$. In Wasser reichlich löslich, durch $CaCl_2$ oder NaCl abscheidbar. Nascirender Wasserstoff liefert Propylamin; Natrium Kyanaethin; Verseifen gibt Propionsäure.

Die Uebersicht über eine Anzahl von höheren Cyaniden gibt die Tabelle. Die Nitrile der höheren Fettsäuren sind aus deren Amiden durch Destillation mit P_2O_5 (resp. PCl_5) im stark luftverdünnten Raume leicht in reinem Zustande zu gewinnen. Als Beispiel sei genannt das Lauronitril, $C_{11}H_{23} \cdot CN$, aus Lauramid $C_{11}H_{23} \cdot CONH_2$ (Smp. 102°) und nicht ganz dem halben Gewicht P_2O_5, bildet ein leicht bewegliches, wasserhelles Oel von wenig Geschmack, aber eigenthümlichem Geruch (nach Blattwanzen). Abgekühlt erstarrt es zu einer grosskrystallinischen Masse, Smp. + 4°; Sdp. 198° (100 *mm*); $D_4 = 0{\cdot}8350$. Die Nitrile mit 14, 16 und 18 C-atomen haben einen immer mehr paraffinähnlichen Charakter; vgl. d. Tab. und B. **15**, 1729; **26**, 2840.

Ein Cyanid mit ungesättigtem Alkoholradical ist das Crotonsäurenitril (sog. Allylcyanid) $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CN$, aus Allyljodid und Cyankalium unter Verschiebung der Doppelbindung entstehend; auch aus Senföl. Lauchähnlich riechende Flüssigkeit; Sdp. 119°; $D_0 = 0{\cdot}8491$.

Dicyan (Cyan) und Dicyanide.

Das Dicyan, $CN \cdot CN$, und die Dicyanide, $C_nH_{2n}(CN)_2$, lassen sich als Nitrile der Dicarbonsäuren, $C_nH_{2n}(CO \cdot OH)_2$, auffassen und sind aus den Ammoniaksalzen oder Amiden der Oxalsäure und ihrer Homologen durch Wasserentziehung zu gewinnen, ganz wie die Nitrile der Fettsäuren aus diesen letzteren. Sie lassen sich ferner darstellen aus den Bromiden $C_nH_{2n}Br_2$ der Aethylenreihe durch Einwirkung von Cyankalium.

Dicyan, Cyan, $CN \cdot CN$. Bildet sich beim starken Erhitzen von Ammoniumoxalat:

$$\begin{matrix} CO \cdot O \cdot NH_4 \\ CO \cdot O \cdot NH_4 \end{matrix} = \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} + 4H_2O.$$

Am leichtesten gelingt die Darstellung von Cyangas durch starkes Glühen von gepulvertem Cyanquecksilber $(CN)_2Hg$ in einer Röhre oder Retorte aus schwer schmelzbarem Glas. Hierbei bildet sich gleichzeitig dunkles, nicht flüchtiges Paracyan. Bildung von Cyan erfolgt schon bei mässigem Erwärmen in Gegenwart von Sublimat:

$$(CN)_2Hg + HgCl_2 = C_2N_2 + Hg_2Cl_2.$$

Cyan entwickelt sich auch, wenn man eine concentrirte Cyankaliumlösung (1 Thl. CNK) langsam in concentrirte Kupfervitriollösung (2 Thle. $CuSO_4$) fliessen lässt und erhitzt.

Das Cyan bildet ein farbloses, intensiv riechendes Gas, welches mit schön violetter Flamme brennt. Bei sehr starker Abkühlung erstarrt es

zu durchsichtigen Krystallen, die bei $-34{\cdot}4^0$ schmelzen; das flüssige Cyan siedet unter gew. Druck bei -21^0. Durch starken Druck verflüssigtes Cyan hat das spec. Gew. $D_{17{\cdot}2} = 0{\cdot}866$. Wasser von 20^0 löst sein 4·5faches Volum Cyan; die Lösung bräunt sich bald unter Abscheidung brauner Azulmsäure. Alkohol löst sein 20faches Volum. Die Alkalimetalle verbrennen bei etwas erhöhter Temperatur in Cyan zu KCN, NaCN. Mit Wasserstoff bildet Cyan bei etwa 500^0 HCN. Wasser wird bei Anwesenheit kleiner Mengen Aldehyd unter Bildung von Oxamid, $(CO \cdot NH_2)_2$, aufgenommen. H_2S gibt gelben Flaveanwasserstoff, $CN \cdot CS \cdot NH_2$, und gelbrothen Rubeanwasserstoff $CS(NH_2) \cdot CS(NH_2)$.

Ein Polymeres des Cyans, das Paracyan. $(CN)x$, entsteht neben Cyangas beim Erhitzen von Cyanquecksilber oder Cyansilber, sowie auch aus flüssigem Cyan durch theilweise Polymerisirung bei 500^0. Es bildet eine lockere, dunkle Masse, die bei hoher Temperatur in Cyan zerfällt.

Methylencyanid (Malonitril), $CN \cdot CH_2 \cdot CN$, aus Cyanacetamid und P_2O_5. Smp. 30^0; Sdp. 219^0. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Ist sehr reactionsfähig; über homologe Nitrile vgl. B. **24**, R. 73; **27**, 690. Derivate s. B. **29**, 1168.

Aethylencyanid (Bernsteinsäurenitril). $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. Man erhitzt Aethylenbromid in alkoholischer Lösung mit CNK unter Rückfluss. Das Aethylencyanid wird im luftverdünnten Raume ausfractionirt. Sdp. 158^0 bei 20 *mm*; Smp. $54{\cdot}5^0$. Gibt beim Kochen mit wässrigen Alkalien oder mit Salzsäure Aethylendicarbonsäure (Bernsteinsäure), $C_2H_4(CO_2H)_2$, unter Abspaltung von $2\,NH_3$. Nascirender Wasserstoff wird direct aufgenommen unter Bildung von Butylendiamin, $C_4H_8(NH_2)_2$; arbeitet man mit Natrium in alkoholischer Lösung, dann entsteht nebenher unter Abspaltung von NH_3 und Ringschliessung Pyrrolidin, $C_4H_8 \cdot NH$.

Trimethylencyanid (n-Brenzweinsäurenitril), $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung und CNK. Flüssigkeit. Sdp. 149^0 unter 15 *mm*; 274^0 unter gew. Druck. Geht durch Verseifen mit starker Salzsäure in Glutarsäure (S. 199) über. Mit Natrium in alkoholischer Lösung entstehen Pentamethylendiamin, $NH_2 \cdot (CH_2)_5 NH_2$, und unter Ringschliessung Piperidin $C_5H_{10} \cdot NH$ (s. d.).

Propylencyanid (Brenzweinsäurenitril), $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH_2(CN)$. Aus gew. Propylenbromid in Alkohol mit CNK. Smp. $+ 12^0$. Sdp. ca. 255^0.

Octomethylencyanid, $CN \cdot (CH_2)_8 \cdot CN$. Wird durch Erwärmen und nachherige Destillation von Sebacinamid (aus Sebacylchlorid und starkem Ammoniak), Smp. 208^0, mit 2 Mol. PCl_5 im stark luftverdünnten Raume erhalten. Flüssigkeit, die unter 15 *mm* bei 199—200^0 siedet. Gibt Dekamethylendiamin, Smp. $61{\cdot}5^0$, Sdp. 140^0 bei 12 *mm*.

Ueber dimolecularе Dinitrile, z. B. Diacetonitril, s. B. **28**, R. 846.

Isocyanide der Alkoholradicale oder Isonitrile (Carbylamine).

Während den wahren Cyaniden oder Nitrilen die Constitution $R \cdot CN$ zukommt und hier bei der Verseifung durch wässrige Alkalien oder Mineralsäuren das Stickstoffatom in Form von Ammoniak abgespalten

wird, das C-atom der CN-gruppen dagegen in Verbindung mit dem Radicale bleibt: $R \cdot C \vdots N + H_2O$ gibt Säureamid: $R \cdot CO \cdot NH_2$, dies gibt mit H_2O eine Carbonsäure: $R \cdot CO \cdot OH + NH_3$ — kennt man eine isomere Körperclasse von durchaus abweichendem Verhalten, die Isocyanide. In diesen muss man entweder fünfwerthigen Stickstoff, oder zweiwerthigen Kohlenstoff wie im CO annehmen und ertheilt ihnen die Constitutionsformel $R \cdot N \vdots C$, resp. $R \cdot N : C$, weil bei ihrer Verseifung durch Mineralsäuren (Salzsäure) das N-atom in Verbindung mit dem Radical bleibt, während das C-atom der NC-gruppe nur Ameisensäure liefert: $R \cdot N \vdots C + 2H_2O$ gibt ein Alkylamin $R \cdot NH_2$ und Ameisensäure $H \cdot CO \cdot OH$.

Bildungsweisen: Die Isocyanide, die sich von den Cyaniden durch einen stechenden, äusserst widerlichen Geruch unterscheiden, können auf verschiedenen Wegen erhalten werden.

1. Wenn man 2 Mol. Cyansilber mit 1 Mol. Alkyljodid unter Verdünnung durch wenig Aether im Einschmelzrohr einige Stunden auf 130—140° erhitzt, entsteht eine Doppelverbindung des Isocyanids mit Cyansilber, aus welcher sich das Isocyanid durch Erhitzen mit Cyankaliumlösung leicht isoliren lässt (Gautier 1866):

$$C_2H_5 \cdot J + 2Ag \cdot NC = C_2H_5 \cdot NC \cdot AgNC + AgJ;$$
$$C_2H_5 \cdot NC \cdot AgNC + CNK = C_2H_5 \cdot NC + AgCN \cdot KCN.$$

2. Zusatz von alkoholischem Kali zur Mischung von Chloroform und primären Aminbasen bewirkt energische Reaction (A. W. Hofmann):

$$C_2H_5 \cdot NH_2 + CCl_3H + 3KOH = C_2H_5 \cdot NC + 3KCl + 3H_2O.$$

Der intensive furchtbare Geruch der entstehenden Isocyanide macht diese Reaction zum Nachweis der primären Amine geeignet.

3. Beim Destilliren von äthylschwefelsauren Salzen mit CNK erhält man neben den Cyaniden kleine Mengen von Isocyaniden.

Manche Isocyanide lassen sich durch Erhitzen in Cyanide umlagern.

Methylisocyanid (Methylcarbylamin, Isoacetonitril), $CH_3 \cdot NC$, bildet eine in 10 Thln. Wasser lösliche Flüssigkeit vom Sdp. 60°. Aethylisocyanid (Aethylcarbylamin), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NC$. Sdp. 78°. Polymerisirt sich bei 190° theilweise unter Bildung eines sehr zersetzlichen Körpers. Isopropylisocyanid (Isopropylcarbylamin), $(CH_3)_2CH \cdot NC$. Sdp. 87°. Ist gegen Salzsäure beständiger wie die vorigen und liefert damit auch Isopropylformamid. Isobutylisocyanid (Isobutylcarbylamin), $(CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot NC$. Sdp. 117°. $D_4 = 0{\cdot}7873$. Isoamylisocyanid (Isoamylcarbylamin), $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC$. Sdp. 137°.

Cyanide der Säureradicale.

Während das Cyansilber mit Alkyljodiden Isonitrile liefert und sich wie $Ag \cdot NC$ verhält, reagirt es mit Säurechloriden beim mehrstündigen Erhitzen im Einschmelzrohre auf 100° wie Ag. CN, indem die normalen Cyanide der Säureradicale entstehen, z. B. das Acetylcyanid:

$$CH_3 \cdot COCl + AgCN = CH_3 \cdot CO \cdot CN + AgCl.$$

Concentrirte Salzsäure wirkt auf Säurecyanide verseifend, in derselben Weise wie auf die normalen Alkylcyanide, indem z. B. das Acetylcyanid unter Wasseraufnahme in eine „Ketonsäure", die Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$, und Ammoniak übergeht:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CN + 2\,H_2O + HCl = CH_3 \cdot CO \cdot COOH + NH_2 \cdot HCl.$$

Durch verdünnte Säuren, Wasser und Alkalien erfolgt Spaltung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CN + H_2O = CH_3 \cdot COOH + CNH.$$

Beim längeren Stehen oder unter dem Einfluss gewisser Reagentien polymerisiren diese Cyanide sich unter Verdoppelung des Molecüls.

Acetylcyanid, $C_3H_3ON = CH_3 \cdot CO \cdot CN$. Wird wie angegeben dargestellt. Es bildet sich auch aus Nitrosoaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH : NOH$ durch Wasserabspaltung. Flüssig. Sdp. 93°. Beim Aufbewahren oder mit Natrium oder KHO polymerisirt es sich zu Diacetyldicyanid. Smp. 69°. Sdp. 208°. Durch vorsichtige Behandlung mit Salzsäure geht es zuerst in das Amid, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$, der Brenztraubensäure und dann in diese selbst über. Trichloracetylcyanid, $CCl_3 \cdot CO \cdot CN$, bildet sich aus dem Bromid $CCl_3 \cdot COBr$ und Cyansilber oder $(CN)_2Hg$. Flüssig. Sdp. 122°. — Bromacetylcyanid $CH_2Br \cdot CO \cdot CN$, monocline Tafeln. Smp. 77—79°. Homolog sind Propionylcyanid, $C_4H_5ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CN$. Aus Propionylchlorid. Sdp. 108—110°. Polymerisirt sich gleichfalls zu Dipropionyldicyanid, Smp. 59°. Sdp. 210°. Normalbutyrylcyanid, $C_5H_7ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CN$. Flüssig. Sdp. ca. 137°. Polymerisirbar. Isobutyrylcyanid, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CN$. Flüssig. Sdp. ca. 120°. Polymerisirt sich.

Oxycyanide.

Aldehyde und Ketone verbinden sich mit CNH zu Oxycyaniden oder Cyanhydrinen. Man lässt hierzu meistens eine concentrirte (20—30-procentige) Blausäurelösung einige Zeit unter allmählich gesteigertem Erwärmen einwirken; oder man zersetzt mit Wasser angefeuchtetes Cyankalium (1 Mol.) in Gegenwart des Aldehyds respect. Ketons durch langsamen Zusatz von rauchender Salzsäure (1 Mol.) unter Umschütteln und Kühlung.

$$CH_3 \cdot CHO + HCN = CH_3 \cdot CH(OH)(CN).$$

Die Cyanhydrine werden durch andauernde Einwirkung von rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Amide der entsprechenden Oxysäuren übergeführt und diese dann durch Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure vollständig verseift (S. 174).

$$CH_3 \cdot CH(OH)CN) + H_2O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO(NH_2);$$
$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO(NH_2) + H_2O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + NH_3.$$

Cyanhydrine erhält man ferner aus Chlorhydrinen durch CNK (l. c.).

Glycolsäurenitril, $HO \cdot CH_2 \cdot CN$, aus Formaldehyd und Blausäure. Flüssigkeit vom Sdp. 119° unter 24 *mm*. Aethylglycolsäurenitril, $(C_2H_5)O \cdot CH_2 \cdot CN$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 135°. Zwei isomere Milchsäurenitrile. 1. α-Oxypropionsäurenitril, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$. Aus Aldehyd und reiner Blausäure (S. 122). Flüssig. Sdp. ca. 182° (unter theilweis. Zersetzung). 2. β-Oxypropionsäurenitril $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus Aethylenoxyd und Blausäure. Flüssig. Sdp. 222°. Oxyisobuttersäurenitril, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CN$. Aus Aceton und Blausäure (S. 165). Die höheren Oxycyanide zerfallen beim Destilliren wieder in ihre Componenten. Von besonderer Wichtigkeit sind derartige Blausäureadditionsproducte in neuerer Zeit für die genauere Kenntniss der Glycosen geworden (vgl. S. 268).

Cyanfettsäuren.

Cyanirte Fettsäuren oder deren Ester bilden sich namentlich durch Einwirkung von Cyankalium auf die Ester monobromirter oder -chlorirter Fettsäuren; sie sind in freiem Zustande nur wenig beständig und gehen unter Aufnahme von $2H_2O$ leicht in zweibasische Säuren über.

Cyanameisensäure (Cyankohlensäure), $CN \cdot CO_2H$, existirt nur in Form ihrer Ester, welche aus denjenigen der Oxaminsäure durch Wasserentziehung mit P_2O_5 entstehen. — Methylester, $CN \cdot CO_2 \cdot CH_3$, Sdp. 100°; — Aethylester, $CN \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Sdp. 115°.

Cyanessigsäure, $CN \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Der Ester wird durch Kochen von 5 Th. Chloressigester mit 6 Th. CNK und 24 Th. Wasser, bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs, dargestellt. Die freie Säure gibt gut ausgebildete Krystalle, Smp. 65—66°; beim Erhitzen zerfällt sie in Acetonitril, $CN \cdot CH_3$, und CO_2. Wässrige Säuren oder Alkalien führen in der Siedehitze in Malonsäure über:

$$CN \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2\,H_2O = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H + NH_3.$$

Cyanessigsäureäthylester, $CN \cdot CH_2 \cdot CO_2(C_2H_5)$, Sdp. 205°, liefert analog dem Malonsäureester eine Natriumverbindung, $CN \cdot CHNa \cdot CO_2(C_2H_5)$, als staubiges, hygroskopisches Pulver, dessen Metallatom mit Hilfe von Jodalkylen durch Alkyle, ebenso vermittelst Säurechloriden durch Säureradicale ersetzt werden kann.

Die Cyanpropionsäure existirt als Monosubstitutionsproduct der Propionsäure in 2 isomeren Formen: α-Cyanpropionsäure, $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. Der Aethylester aus α-Brompropionsäureester und CNK, ist eine nitrilähnlich riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit; Sdp. 197—198°; Verseifung führt zu Isobernsteinsäure. — β-Cyanpropionsäure, $CH_2(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus β-Chlorpropionsäure; führt zur Bernsteinsäure.

Dicyanessigester, $CH(CN)_2 \cdot CO_2(C_2H_5)$, aus Chlorcyan und Natriumcyanessigester (B. 23, R. 567).

Amin- und Iminbasen der Alkoholradicale.

Monamine $C_nH_{2n+3}N$.

Wenn man 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks NHHH durch Alkoholradicale ersetzt, erhält man die dem Ammoniak in physikalischer und chemischer Hinsicht äusserst ähnlichen, flüchtigen und brennbaren Amine, die man nach der Zahl der im Ammoniak substituirten Wasserstoffatome als Amin-, Imin- oder Nitrilbasen bezeichnet. Ueber deren Entdeckung s. S. 44. Vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd $NH_4 \cdot OH$ leiten sich in entsprechender Weise die Ammoniumbasen durch Ersatz der Wasserstoffatome ab.

Aus der Zusammenstellung S. 304 ergibt sich sofort auch die Möglichkeit zahlreicher Isomerieen. So sind isomer das primäre Aethylamin mit dem secundären Dimethylamin, ferner: Propylamin (u. Isopropylamin) mit Methyläthylamin und dem tertiärem Trimethylamin u. s. w.

Wichtigere Darstellungsmethoden dieser Verbindungen sind:

1. Man erhitzt die Alkyljodide oder Bromide unter Druck mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Dabei geht, wie man auch die Mengen der Ausgangsmaterialien wählen mag, die Substitution von Wasserstoffatomen des Ammoniaks durch Alkyle successive immer weiter und das Endergebniss ist ein Gemenge von primärem, secundärem und tertiärem

	CH_5N	C_2H_7N	C_3H_9N u. s. w. . .		
Monosubstituirte Ammoniake Primäre Amine oder Aminbasen	$\cdot CH_3$ $N \cdot H$ $\cdot H$ Methylamin	$\cdot C_2H_5$ $N \cdot H$ $\cdot H$ Aethylamin	$\cdot C_3H_7$ $N \cdot H$ $\cdot H$ Propylamin		
Disubstituirte Ammoniake Secundäre Amine oder Iminbasen.		$\cdot CH_3$ $N \cdot CH_3$ $\cdot H$ Dimethylamin	$\cdot CH_3$ $N \cdot C_2H_5$ $\cdot H$ Methyl-aethylamin	Ammoniumbasen $\cdot CH_3$ $\cdot CH_3$ $N \cdot CH_3$ $\cdot CH_3$ $\cdot J$ Tetra-methyl-ammonium-jodid	 $\cdot CH_3$ $\cdot CH_3$ $N \cdot CH_3$ $\cdot CH_3$ $\cdot OH$ Tetra-methyl-ammonium-oxydhydrat
Trisubstituirte Ammoniake Tertiäre Amine oder Nitrilbasen.			$\cdot CH_3$ $N \cdot CH_3$ $\cdot CH_3$ Trimethyl-amin		

Aminjodhydrat mit Ammoniumjodid. Man hat nacheinander die folgenden Umsetzungen (A. W. Hofmann 1849):

1. $CH_3J + NH_3 = N(CH_3)H_2 \cdot HJ$;
2. $N(CH_3)H_2 \cdot HJ + CH_3J + NH_3 = N(CH_3)_2H \cdot HJ + NH_3 \cdot HJ$;
3. $N(CH_3)_2H \cdot HJ + CH_3J + NH_3 = N(CH_3)_3 \cdot HJ + NH_3 \cdot HJ$;
4. $N(CH_3)_3 \cdot HJ + CH_3J + NH_3 = N(CH_3)_4J + NH_3 \cdot HJ$.

Mit Methyljodid entsteht vorzugsweise $N(CH_3)_4J$, mit Aethyljodid dagegen $N(C_2H_5)H_3 \cdot HJ$; die folgenden homologen Alkyljodide liefern hauptsächlich secundäre und tertiäre Amine. Aus Isopropyljodid, β-Hexyljodid, β-Octyljodid erhält man nur Amin-, und keine Iminbasen; daneben Olefine. Aus Jodiden tertiärer Alkohole spaltet Ammoniak nur HJ ab.

Aus den Jodhydraten der primären, secundären und tertiären Amine werden durch Destillation mit Kalihydrat die Amine in Freiheit gesetzt; die Ammoniumjodide werden hierbei nicht zerlegt, sondern bleiben im Rückstand. Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd gehen dagegen die Ammoniumjodide in Oxydhydrate über:

$$2\,N(CH_3)_4J + Ag_2O + H_2O = 2\,N(CH_3)_4(OH) + 2\,AgJ.$$

Diese Ammoniumoxydhydrate zerfallen beim Destilliren in tertiäres Amin und Alkohol; mit Alkyljodiden gehen sie wieder in Ammoniumjodide über.

2. Wie die Cyansäure $CO:NH$ mit Wasser H_2O in CO_2 und NH_3 zerfällt, liefern die Isocyansäureester mit Kalihydrat neben Kaliumcarbonat alkylirte Ammoniake oder primäre Amine (Wurtz 1848):

$$\underset{\text{Isocyansäureäthylester}}{CO:N \cdot C_2H_5} + 2\,KOH = CO(OK)_2 + H_2N \cdot C_2H_5.$$

Ebenso werden die Isothiocyansäureester durch Säuren zerlegt:

$$\underset{\text{Allylsenföl}}{CS:N \cdot C_3H_5} + HOH = CSO + \underset{\text{Allylamin}}{H_2N \cdot C_3H_5}.$$

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Isonitrile (S. 301), indem sie mit verdünnter Salzsäure neben Ameisensäure primäres Amin geben:

$$\underset{\text{Aethylisocyanür}}{C \vdots N \cdot C_2H_5} + 2\,HOH = \underset{\text{Ameisensäure}}{CO_2H_2} + \underset{\text{Aethylamin}}{H_2N \cdot C_2H_5}.$$

Spaltung der Nitrosodialkylaniline gibt secundäre Amine:

$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{NO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} + KOH = NO\cdot C_6H_4\cdot OK + \underset{\text{Dimethylamin}}{HN(CH_3)_2}.$$

3. Die Cyanide der Alkoholradicale (Nitrile) gehen unter Aufnahme von nascirendem Wasserstoff in Amine über (Mendius):

$$\underset{\text{(Blausäure)}}{H\cdot CN} + 4H = \underset{\text{(Methylamin)}}{CH_3\cdot NH_2}.$$

$$\underset{\text{(Palmitonitril)}}{C_{15}H_{31}\cdot CN} + 4H = \underset{\text{(Hexadecylamin)}}{C_{15}H_{31}\cdot CH_2\cdot NH_2}.$$

Die in Wasser löslichen Cyanide behandelt man mit Zn und verd. Schwefelsäure; besonders die in Wasser nicht löslichen höheren Cyanide werden in alkoholischer Lösung von metallischem Natrium glatt reducirt.

Durch nascirenden Wasserstoff gehen auch Nitro- und Isonitrosoverbindungen der Fettreihe in Amine über; erstere reducirt man mit Zinn und Salzsäure, die Isonitrosokörper durch NaHg in Eisessiglösung:

$$\underset{\text{(Nitromethan)}}{CH_3\cdot NO_2} + 6H = CH_3\cdot NH_2 + 2H_2O.$$

$$\underset{\text{Tetradecylaldoxim}}{C_{13}H_{27}\cdot CH{:}N\cdot OH} + 4H = \underset{\text{Tetradecylamin}}{C_{13}H_{27}\cdot CH_2\cdot NH_2} + H_2O.$$

Ebenso lassen sich Condensationsproducte des Phenylhydrazins durch NaHg reduciren:

$$\underset{\text{Aethylidenphenylhydrazin}}{CH_3\cdot CH{:}N{:}NH\cdot C_6H_5} + 4H = \underset{\text{Aethylamin}}{CH_3\cdot CH_2\cdot NH_2} + \underset{\text{Amidobenzol}}{C_6H_5\cdot NH_2}.$$

4. Man verwandelt zunächst die Amide der Fettsäuren durch Br_2 und KOH in Bromamide, indem man das Gemisch gleicher Molecüle Amid und Brom mit 10procentiger Kalilauge bis zur Gelbfärbung versetzt: $CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + Br_2 + KOH = CH_3\cdot CO\cdot NHBr + KBr + HOH$; nunmehr erwärmt man für 1 Mol. Monobromamid 3 Mol. KOH in 30procentiger Lösung auf 60 bis 70°, und lässt die (BrKhaltige) Lösung des Bromamids in langsamem Strahle zufliessen, ohne vorstehende Temperatur wesentlich zu überschreiten:

$$CH_3\cdot CO\cdot NHBr + 3KOH = CH_3\cdot NH_2 + CO_3K_2 + KBr + HOH.$$

Man erhält nach dieser Methode, die für die höheren etwas schwerer reagirenden Homologen passend zu modificiren ist, die primären Amine vollkommen frei von secundären und tertiären. Doch wird von der Valeriansäure aufwärts die Ausbeute dadurch heruntergedrückt, dass ein Theil des Amids in Nitril verwandelt wird; so geht z. B. das Nonylsäureamid $CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CO\cdot NH_2$ in Octylamin $CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot NH_2$ über, indem CO austritt, das Octylamin gibt mit Brom ein Dibromamin $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH_2\cdot NBr_2$, welches durch Kalilauge in das Nitril $CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot CN$ übergeht. Secundäre Amine gehen mit Brom und Alkali in primäres Amin und Alkylenbromid über:

$$(C_2H_5)_2\cdot NH + Br_2 = C_2H_5NH_2 + C_2H_4Br_2.$$

5. Wie vermittelst des vorstehenden Verfahrens die Carboxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt wird, erreicht man dasselbe auch bei der Zersetzung der (explosiven) Säureazide $R\cdot CO\cdot N_3$ durch Wasser resp. Alkohol, wobei unter Austritt von N_2 sich das dritte Stickstoffatom zwischen den Kern R. und die CO-gruppe schiebt.

Man esterificirt die betreffende Säure, ersetzt mittelst Hydrazinhydrat Oxäthyl durch ($NHNH_2$), verwandelt das Säurehydrazid, $R\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, mit salpetriger Säure in das Azid, $R\cdot CO\cdot N_3$, kocht letzteres mit Wasser oder Alkohol und spaltet aus dem entstehenden Harnstoff oder Urethan durch conc. Salzsäure die betreffende alkylirte Base ab. (B. **27**, 781).

Das Verfahren wird besonders zur Darstellung complicirterer Amidokörper benutzt.

6. Alkohole lassen sich durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ auf 250—260° in Amine überführen, indem das Chlorzink den Austritt von H_2O befördert. Neben Amidbasen werden durch secundäre Einwirkung auch Imid- und Nitrilbasen gebildet. —

Die Aminbasen erhält man besonders leicht rein aus den Nitrilen (sowie Nitro- und Isonitrosokörpern) durch Reduction, ebenso aus den Säureamiden vermittelst Brom und Alkali; ferner aus Isocyansäureestern mit Alkali und aus Isonitrilen mit Säuren.

Behandelt man Ammoniak mit Alkyljodiden bis zur Erschöpfung, so hat man zuletzt reine Ammoniumjodide, frei von den vorausgehenden Aminbasen.

Die Nitrilbasen erhält man sodann in völlig reinem Zustande, indem man, wo dieses angeht, die Ammoniumjodide destillirt, wobei dieselben in Nitrilbase und Alkyljodid zerfallen. — Mit Ferrocyanwasserstoff bilden die Nitrilbasen schwer lösliche saure Salze, die zur Isolirung geeignet sind.

Einzig die Reindarstellung der Iminbasen gelingt nicht leicht. Hat man das Gemisch der aus NH_3 und Alkyljodiden erhaltenen Jodhydrate mit alkoholischem Kali behandelt, und die hierbei frei gemachten primären, secundären und tertiären Amine von dem zurückbleibenden Ammoniumjodid abdestillirt, so lässt man zum gut abgekühlten Destillat langsam Oxalsäureäthylester $C_2O_2(O \cdot C_2H_5)_2$ fliessen, durch welchen nur das primäre und secundäre Amin angegriffen wird. Man hat z. B.:

$$2\,C_2H_5 \cdot NH_2 + C_2O_2(O \cdot C_2H_5)_2 = C_2O_2[(N : H(C_2H_5)]_2 + 2\,C_2H_5 \cdot OH;$$

symm. Diäthyloxamid

$$(C_2H_5)_2NH + C_2O_2(O \cdot C_2H_5)_2 = N(C_2H_5)_2 \cdot C_2O_2(O \cdot C_2H_5) + C_2H_5 \cdot OH.$$

Diäthyloxaminsäureäthylester

Nachdem man die freie Nitrilbase abdestillirt hat, wird das feste Aethyloxamid durch Ausziehen mit heissem Wasser (oder scharfes Abpressen) isolirt und kann die Aminbase daraus leicht wieder durch Destillation mit Kalilauge gewonnen werden. Der rückständige oder abgepresste flüssige Diäthyloxaminsäureester wird schliesslich rectificirt und gewinnt man nun hieraus durch Aetzkali die Iminbasen.

Eigenschaften und Verhalten. Die untersten Amine sind ammoniakalisch riechende, in Wasser äusserst lösliche Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten; in den höheren Gliedern der Reihe hat man feste und geruchlose, in Wasser schwer lösliche, nur im luftverdünnten Raume destillirbare Körper vor sich. Aus ihren gut krystallisirenden in Alkohol löslichen Salzen vom Typus des Chlorammoniums, NH_4Cl, setzt man die Amine durch KOH oder Kalilauge (1 : 2 Wasser) in Freiheit. Sehr viele Amine haben die Fähigkeit, verhältnissmässig beständige Hydrate zu bilden (B. **27**, R. 579). Getrocknet werden die niederen Homologen durch Aetzbaryt oder vermittelst metallischen Natriums; die höheren Glieder geben alle Feuchtigkeit beim Destilliren unter 10—15 *mm* sofort ab. Die Amine sind in Folge Eintritts positiver Alkylradicale stärkere Basen als Ammoniak, das sie aus seinen Salzen austreiben. Zur Moleculargewichtsbestimmung einzelner Amine dient vor allem die Metallbestimmung in den Doppelsalzen mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ wie z. B.:

$(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ — Methylammoniumplatinchlorid

$(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)AuCl_3$ — Methylammoniumgoldchlorid

Durch Kaliumpermanganat oxydiren sich die an Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffreste zu Aldehyden, resp. Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt, welche Zersetzung ein Mittel bietet zur Entscheidung, ob man z. B. Propylamin $(C_3H_7)NH_2$ oder Trimethylamin $(CH_3)_3N$ in Händen hat, indem bei der Oxydation ersteres Propionsäure, letzteres nur Ameisensäure liefert. Ob man eine primäre, secundäre oder tertiäre Base vor sich hat, kann man auch dadurch feststellen, dass man prüft, wie vielmal sich CH_3J

noch einführen lässt. Dazu digerirt man wiederholt 1 Mol. der zu untersuchenden Base mit 1 Mol. Methyljodid, hierbei nach jeder Digestion die Base in Freiheit setzend; das Resultat ergibt sich dann aus der Analyse des ursprünglichen und des neuen Platindoppelsalzes.

Aminbasen werden durch salpetrige Säure (1 Mol.) in Alkohole übergeführt: $C_6H_{13} \cdot NH_2 + NO \cdot OH = C_6H_{13} \cdot OH + N_2 + H_2O$, Iminbasen gehen dagegen in Nitrosamine über: $(CH_3)_2NH + NO \cdot OH = (CH_3)_2 N \cdot NO + HOH$, während Nitrilbasen durch dieses Reagenz nicht leicht angegriffen werden.

Nur die primären Amine lassen sich durch Chloroform und Alkali in Carbylamine (s. d.) oder durch CS_2 und wässrige Sublimatlösung in Senföle (s. d.) überführen. Primäre und secundäre Amine vereinigen sich mit Isocyansäureestern oder Senfölen zu substituirten Harnstoffen (s. d.) oder Thioharnstoffen (s. d.).

Benzoylchlorid setzt sich nur mit Aminbasen um, unter Bildung substituirter Benzamide: $CH_3 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot COCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 + HCl$.

Mit Aldehyden (1 Mol.) condensiren sich Amin- (1 Mol.) und Iminbasen (2 Mol.) sehr leicht unter Wasseraustritt zu neutralen Substanzen z. B.:

$$CH_3 \cdot NH_2 + C_7H_{14}O = C_7H_{14} : N \cdot CH_3 + H_2O.$$

In eigenthümlicher Weise werden die Amine der Fettreihe verändert durch $SOCl_2$ (Thionylamine), SO_3 (s. alkylirte Sulfaminsäuren), SO_2Cl_2 (Disulfamide), Zn $[C_2H_5]_2$ etc.

Bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf die wässrige Lösung der Amine bilden sich Monohalogen- und Dihalogenamine z. B. $C_2H_5 \cdot NCl_2$; $C_2H_5 \cdot NBr_2$; $C_2H_5 \cdot NJ_2$.

Methylamin, $CH_3 \cdot NH_2$. Findet sich im Kraut von Mercurialis annua und perennis, in der Häringslake und im rohen Holzgeist neben Di- und Trimethylamin, im Knochenöl und im Destillat der Schlempe aus Rübenmelasse. Bildet sich auch beim Erhitzen mancher Alkaloide mit KOH, z. B. aus Morphin, Codein, Caffein. Aus Trimethylaminchlorhydrat bei 290°:

$$3(CH_3)_3N \cdot HCl = 2CH_3Cl + 2(CH_3)_3N + (CH_3)NH_2 \cdot HCl.$$

Aus Chlorpikrin $CCl_3 \cdot NO_2$ mit Zinn und Salzsäure:

$$CCl_3 \cdot NO_2 + 6H_2 = CH_3 \cdot NH_2 + 3HCl + 2H_2O.$$

Die Darstellung des Methylamins geschieht aus Acetamid, Brom (oder Chlor) und Alkali in der bereits oben mitgetheilten Weise. Das gebildete Methylamin wird mit Wasserdampf übergetrieben, ins Chlorhydrat übergeführt und letzteres durch Umkrystallisiren aus Alkohol von kleinen Mengen ungelöst bleibenden Salmiaks befreit.

Methylamin bildet ein ammoniakähnlich riechendes Gas. Durch starke Abkühlung verdichtet, raucht es stark an der Luft und siedet bei −6°. Es hat stärkere basische Eigenschaften als Ammoniak und löst sich noch leichter in Wasser: bei 12·5° nimmt letzteres 1150 Volume Methylamin auf; die wässrige Lösung schlägt wie NH_3 viele Metallhydroxyde nieder, und löst manche derselben, im Ueberschuss angewandt, wieder auf; jedoch nicht die Oxyde des Ni und Co.

Methylaminchlorhydrat, $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Grosse Krystallblätter, in Wasser zerfliesslich und auch in Alkohol löslich. Methylammoniumplatinchlorid $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 Pt\,Cl_4$. Gelbe hexagonale Tafeln, bei gew. Temperatur in 50 Th. Wasser löslich. $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$. Zerfliessliche rhombische Prismen. Smp. 99—100°.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$. Man kocht das Nitrosodimethylamin $(CH_3)_2N \cdot NO$ mit Salzsäure: $(CH_3)_2N \cdot NO + H_2O = (CH_3)_2NH + NO_2H$. Oder man kocht 2 Thle. salzsaures Nitrosodimethylanilin mit 90 Th. Wasser und 10 Th. Natronlauge (1·25): hierbei erfolgt die Zersetzung: $C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO) \cdot OH$ (Nitrosophenol) $+ (CH_3)_2NH$.

Uebersicht über einige Monamine $C_nH_{2n+3}N$.

Benennung des Radicals	Primäre Amine (Methylamin, Aethylamin,...)	Secundäre Amine (Dimethylamin, Diäthylamin,...)	Tertiäre Amine (Trimethylamin, Triäthylamin,...)
Methyl-	$CH_3 \cdot NH_2$; Sdp. $-6°$; $D_{-10\cdot8} = 0\cdot699$.	$(CH_3)_2NH$; Sdp. $+7\cdot2$; $D_{-5\cdot8} = 0\cdot6865$.	$(CH_3)_3N$; Sdp. $+3\cdot5°$; $D_{-5\cdot2} = 0\cdot662$.
Aethyl-	$C_2H_5 \cdot NH_2$; Sdp. $+18\cdot7°$; $D_8 = 0\cdot696$.	$(C_2H_5)_2NH$; Sdp. $+55\cdot5°$; $D_{15} = 0\cdot711$.	$(C_2H_5)_3N$; Sdp. $89°$; $D_{15} = 0\cdot735$.
1. Normalpropyl-	$C_3H_7 \cdot NH_2$; Sdp. $49°$; $D_0 = 0\cdot728$.	$(C_3H_7)_2NH$; Sdp. $98°$.	$(C_3H_7)_3N$; Sdp. $156\cdot5°$; $D_{18\cdot2} = 0\cdot7563$
2. Isopropyl-	$C_3H_7 \cdot NH_2$; Sdp. $32°$; $D_{18} = 0\cdot690$.	$(C_3H_7)_2NH$; Sdp. $85°$; $D_{22} = 0\cdot722$.	
1. Normalbutyl-	$C_4H_9 \cdot NH_2$; Sdp. $76\cdot5°$; $D_0 = 0\cdot755$.	$(C_4H_9)_2NH$; Sdp. $160°$.	$(C_4H_9)_3N$; Sdp. $215°$; $D_0 = 0\cdot791$.
2. Isobutyl-	$C_4H_9 \cdot NH_2$; Sdp. $65\cdot5°$; $D_{15} = 0\cdot736$.	$(C_4H_9)_2NH$; Sdp. $135 - 137°$.	$(C_4H_9)_3N$; Sdp. $184-186°$; $D_{21} = 0\cdot785$.
3. Secundärbutyl-	$C_2H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$; Sdp. $63°$.		
4. Tertiärbutyl-	$(CH_3)_3 : C \cdot NH_2$; Sdp. $45°$; $D_0 = 0\cdot7137$.		
1. Normalamyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$; Sdp. $103°$.		
2. Isoamyl-	$(CH_3)_2 : CH \cdot (CH_2)_2 \cdot NH_2$; Sdp. $95°$.	$(C_5H_{11})_2NH$; Sdp. $187°$; $D_0 = 0\cdot7825$.	$(C_5H_{11})_3N$; Sdp. $257°$.
Secundäramyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$; Sdp. ca. $90°$.		
Tertiäramyl-	$(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot NH_2$; Sdp. $78°$; $D_0 = 0\cdot7611$.		
Normalhexyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$; Sdp. $129°$; $D_{17} = 0\cdot768$. — β-Hexylamin, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$; Sdp. $116°$; $D = 0\cdot7638$.		
Normalheptyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$; Sdp. $153 - 155°$.		
Normaloctyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot NH_2$; Sdp. $186°$. — $(C_8H_{17})_2NH$; Smp. $36\cdot5°$; Sdp. $297-298°$. — $(C_8H_{17})_3N$; fest; Sdp. $365-367°$.		
Secundäroctyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$; Sdp. $175°$. — $(C_8H_{17})_2NH$; Sdp. $260-270°$. — $(C_8H_{17})_3N$; Sdp. ca. $370°$.		
Normalnonyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot NH_2$; Sdp. $193°$.		
Normaldodecyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot NH_2$; Smp. $27 - 28°$; Sdp. $134 - 135°$ bei 15 *mm*.		
Normaltetradecyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot NH_2$; Smp. $37°$; Sdp. $162°$ bei 15 *mm*.		
Normalhexadecyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot NH_2$; Smp. $46°$; Sdp. $330°$(corr.); $187°$ bei 15 *mm*. — $(C_2H_5)(C_{16}H_{33})NH$; Smp. $27°$; Sdp. $195°$ (15*mm*). — $(C_2H_5)_2(C_{16}H_{33})N$; Smp. $6°$; Sdp. $204-206°$ (15 *mm*).		
Normalheptadecyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot NH_2$; Smp. $49°$; Sdp. ca. $335-340°$.		

Ebenso aus Dinitrodimethylanilin. Ueber Natrium destillirt siedet das Dimethylamin bei + 7·2°, ist in Wasser sehr leicht löslich, und gibt zum Unterschied von Methylaminchlorhydrat in Chloroform leicht lösliches Dimethylaminchlorhydrat, $(CH_3)_2NH \cdot HCl$.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$. Wird aus Häringslake und durch Destillation aus Melassenschlempe (s. Betaïn) gewonnen. Rein erhält man es durch Destillation von Tetramethylammoniumoxydhydrat. Ammoniakalisch riechende, bei 3·2 bis 3·8° siedende Flüssigkeit. In Wasser sehr leicht löslich. Das zerfliessliche Chlorhydrat zersetzt sich bei 290° unter Bildung von Methylamin (s. o.) und Chlormethyl, was zur Darstellung des letzteren benutzt wird.

Tetramethylammoniumjodid, $(CH_3)_4NJ$, entsteht vorzugsweise bei Einwirkung von CH_3J auf NH_3. In absolutem Alkohol kaum löslich; wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, das in der Kälte nur schwer löst, gereinigt. Quadratische Säulen. Gibt mit feuchtem Silberoxyd Tetramethylammoniumoxydhydrat (Tetramethyliumhydrat), $(CH_3)_4N \cdot OH$, eine stark alkalische Krystallmasse, H_2O und CO_2 begierig anziehend und in der Hitze in $(CH_3)_3N$ und $CH_3 \cdot OH$ zerfallen.

Aethylamin, $C_2H_5 \cdot NH_2$, bildet eine ammoniakalisch riechende, leicht bewegliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom Sdp. 18·7°. Vertreibt Ammoniak aus seinen Salzen; löst Kupferhydroxyd und Aluminiumhydroxyd auf (Trennung des letzteren vom Eisen). Das Chlorhydrat, $C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$, bildet zerfliessliche, bei 76—80° schmelzende Blätter. $(C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ orangegelbe Rhomboeder. Aethyldichloramin $C_2H_5 \cdot NCl_2$ leicht zersetzliches Oel, Sdp. 89°, $D_{15} = 1{\cdot}230$.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$, wird rein dargestellt indem man das Nitrosodiäthylin $(C_2H_5)_2N \cdot NO$ [gelbliches Oel, Sdp. 177°] mit concentrirter Salzsäure kocht. Sdp. 55·5°. In Wasser sehr leicht löslich. Das Chlorhydrat, $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$, schmilzt bei 215—217°.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$, wird leicht durch Erhitzen von Tetraethylammoniumoxydhydrat rein erhalten. Auch aus Isocyansäureester mit 2 Mol. Natriumalkoholat. In Wasser wenig lösliches Oel. Sdp. 89°.

Tetraethylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4NJ$, krystallinische Masse, aus Triäthylamin und Jodäthyl. Gibt mit feuchtem Silberoxyd Tetraethyliumhydrat $(C_2H_5)_4N \cdot OH$. Nadeln, hygroskopisch und CO_2 anziehend; starke Base, die Ammoniak verdrängt und Fette verseift.

Ueber Darstellung, Eigenschaften und Derivate einiger gemischten secundären Amine (Methylpropylamin etc.) s. B. **29**, 2110.

Die wichtigsten Eigenschaften einer Anzahl höherer Amine, die nach den obigen synthetischen Methoden gewonnen werden, sind in der Tabelle S. 308 zusammengestellt. Vom Normaldodecylamin, $C_{12}H_{25} \cdot NH_2$, Smp. 27—28° aufwärts bilden die Amine grossblättrig krystallinische Substanzen, die im stark luftverdünnten Raume unzersetzt flüchtig sind. Die Darstellung dieser höheren Homologen gelingt besonders leicht, indem man die höheren Alkylcyanide (aus den Fettsäuren resp. Fettsäureamiden und P_2O_5 oder PCl_5) durch Natrium in alkoholischer Lösung reducirt. Man nimmt z. B. auf 3 Th. Palmitonitril, in 30 Th. Alkohol gelöst, 4 Th. Natrium; die noch warme Lösung wird nach Verbrauch des Natriums in sehr verdünnte Salzsäure gegossen und zur Verjagung des Alkohols stark eingedampft, worauf sich besonders nach weiterem Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung festes Normalhexadecylaminchlorhydrat, $C_{16}H_{33} \cdot NH_2 \cdot HCl$, aus-

scheidet. Das aus Aether schön krystallisirende Salz wird mit Kalilauge (1 : 2 Wasser) zerlegt, und das Hexadecylamin durch Vacuumdestillation gereinigt; Smp. 45°. Sdp. 187° bei 15 *mm*. An der Luft zieht die freie Base rasch CO_2 an.

Vinylamin, $CH_2 : CH \cdot NH_2$, aus Bromäthylaminbromhydrat und Kalilauge. Wasserhelle, leicht bewegliche, nebelbildende ammoniakalische Flüssigkeit; Sdp. 55°; $D_{24} = 0{,}8321$. (B. **28**, 2929.).

Allylamin, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$, wird aus Allylisocyansäureester $C_3H_5 \cdot N : CO$ oder aus Senföl (Sulfocyanallyl) $C_3H_5 \cdot N : CS$ gewonnen. Stark reizend und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit; Sdp. 58°; $D_{15} = 0{\cdot}864$. Die Salze sind leicht löslich und hygroskopisch. — Diallylamin, $(C_3H_5)_2NH$, Sdp. 111°. Triallylamin, $(C_3H_5)_3N$, Sdo. 151°. i-Butylpropargylamin, $C_3H_3 \cdot NH \cdot C_4H_9$, wasserlösliche Flüssigkeit. Sdp. 135° (B. **24**, 3046). Ueber Crotylamine, $C_4H_7 \cdot NH_2$, s. B. **29**, 1433.

Methylmethylenamin, $CH_2 : N \cdot CH_3$, aus Formaldehyd und Methylamin. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 166°. (B. **26**, R. 934.).

Methylenamidoacetonitril, $CH_2 : N \cdot CH_2 \cdot CN$, aus Cyanammonium und Formaldehyd: $CN \cdot NH_4 + 2\,HCHO = CH_2 : N \cdot CH_2 \cdot CN + 2\,H_2O$. Lange farblose Prismen vom Smp. 129·5°. Alkoholische Salzsäure verwandelt in salzsaures Amidoacetonitril $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. (B. **27**, 59.).

Diamine $C_nH_{2n+4}N_2$.

Wie bei Ersatz von mehreren Wasserstoffatomen der Paraffine durch Hydroxyle (OH) mehrwerthige Alkohole gebildet werden, so entstehen bei Einführung mehrerer Amidogruppen (NH_2) an die Stelle von Wasserstoff mehrsäurige Aminbasen, beispielsweise das dem Glycol, $CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$, entsprechende zweisäurige Aethylendiamin, $CH_2(NH_2) \cdot CH_2(NH_2)$.

Zur Darstellung dieser Substanzen lässt man auf die Bromide zweiwerthiger Alkoholradicale, z. B. auf Aethylenbromid, Ammoniak im Ueberschuss einwirken, indem man unter Druck erhitzt:

$$CH_2Br \cdot CH_2Br + 2\,NH_3 = HBr \cdot H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr.$$

Ein weiteres, allgemein anwendbares Verfahren beruht auf der Reduction von Dicyaniden durch Natrium in alkoholischer Lösung:

$$\underset{\text{Trimethylencyanid}}{CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN} + 8\,H = \underset{\text{Pentamethylendiamin}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2}.$$

Die Diamine der aliphatischen Reihe besitzen, ähnlich den Glycolen, die Fähigkeit, sich zu zwei oder mehreren Molecülen zu condensiren:

$$\underset{\text{Aethylendiamin}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2};\quad \underset{\text{Diäthylentriamin}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2};$$

$$\underset{\text{Triäthylentetramin}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2}.$$

Erfolgt der NH_3-austritt aus ein und demselben Molecül, was besonders beim Erhitzen der Chlorhydrate der Diamine der Fall ist, dann vollzieht sich zugleich eine Ringschliessung, und man gelangt zu Iminen, die mit den Wasserstoffadditionsproducten der Pyrrole und Pyridine identisch sind:

$$\underset{\text{(Pentamethylendiamin)}}{NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2} = \underset{\text{(Piperidin)}}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH} + NH_3.$$

Aus der Luft ziehen die stark kaustischen Diamine (die flüchtigeren unter schwachem Rauchen) begierig Feuchtigkeit und Kohlenoxyd an. —

Ebenso wenig, wie einen Glycol, $CH_2(OH)_2$, kennt man ein freies „Methylendiamin, $CH_2(NH_2)_2$“, wohl aber gibt es (dem Methylal analog) alkylirte Abkömmlinge dieses Diamins, z. B. Methylentetraäthyldiamin, $CH_2[N(C_2H_5)_2]_2$, eine in Wasser kaum lösliche, widerlich riechende Flüssigkeit; Sdp. 166—169°.

Aethylendiamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Zur Darstellung erhitzt man Aethylenchlorid mit einem sehr grossen Ueberschuss (bis zu 20 Mol.) wässrigen Ammoniaks im Autoclav auf 115—120°. Die ammoniakalisch riechende Base schmilzt bei + 10° und siedet bei 123°. Mit Aldehyden und Ketonen, namentlich Diketonen (Benzil, Phenanthrenchinon etc.), entstehen Condensationsproducte (B. **20**, 267, 276; **21**, 2358). Chlorhydrat, $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, glänzende zerfliessl. Nadeln. Platindoppelsalz, $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

Diacetyläthylendiamin, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln; Smp. 172°; verliert nach der Schmelzung Essigsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot OH$, indem Aethylenäthenylamidin (s. u.) entsteht (B. **21**, 2332.).

Propylendiamin, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus Propylenbromid. Sdp. 120°. Lässt sich durch fractionirte Krystallisation seines weinsauren Salzes in seine beiden optisch activen Isomeren zerlegen (B. **28**, 1179).

Trimethylendiamin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus Trimethylenbromid. Sdp. 137°.

Tetramethylendiamin, $NH_2(CH_2)_4NH_2$. Durch Reduction von Aethylencyanid; auch aus Pyrrol. Identisch mit dem aus Fäulnissproducten isolirten „Putrescin“. Smp. 24°; Sdp. ca. 160°. Ammoniakaustritt führt zu Pyrrolidin, $C_4H_8(NH)$.

Pentamethylendiamin, $NH_2(CH_2)_5NH_2$. Durch Reduction von Trimethylencyanid; identisch mit dem aus Fäulnissproducten isolirten „Cadaverin“. In der Kälte fest. Sdp. 179°. Gibt unter NH_3-abspaltung Piperidin, $C_5H_{10}(NH)$. Das isomere Neuridin, $C_5H_{14}N_2$, wurde aus Fäulnissproducten (von Fleisch, Fischen etc.) erhalten; gelatinöse Masse. Ueber Ptomaïne oder Fäulnissalkaloide vgl. B. **20**, R. 67; 68.

Enthalten Amine gleich dem Propylendiamin asymmetrische Kohlenstoffatome, so treten sie in stereoisomeren Formen auf; dies ist auch der Fall beim 2·5-Diaminohexan $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Das Gemisch, welches man bei Reduction des Diphenylhydrazons des Acetonylacetons erhält, lässt sich durch die Dibenzoylverbindungen (Smp. 238°, resp. 193°) hindurch trennen; die eine Base siedet bei 175·5°, die andere bei 174·5° (B. **28**, 379.).

Ueber Spaltung optisch activer Basen in beide Componenten s. B. **29**, 43.

Höhere Diamine s. B. **20**, 1654; **22**, 1858. — Hexamethylendiamin, $NH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$, aus dem Azid der Korksäure. — Octamethylendiamin, $NH_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot NH_2$, Smp. 50°; Sdp. 236°. — Dekamethylendiamin, $NH_2(CH_2)_{10}NH_2$, aus Octamethylencyanid; Smp. 61·5°; Sdp. 140° (12 *mm*).

Monimine $C_nH_{2n+1}N$ und Diimine $C_nH_{2n+2}N_2$.

Die Iminbasen nehmen eine Zwischenstellung zwischen Nitrilen und Aminbasen ein. Solche Imine, in denen die zweiwerthige Gruppe (NH) mit beiden Valenzen an ein- und dasselbe Kohlenstoffatom eines zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradicals gebunden ist, sind zwar bisher nicht dargestellt worden, dagegen kennt man zahlreiche Imine von complicirterer Zusammensetzung, die bei den heterocyklischen Verbindungen näher besprochen werden.

Imine, deren NH-gruppe an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist, wodurch geschlossene Ringe entstehen, bilden sich beim Erhitzen der Diaminchlorhydrate (S. 311) als intensiv riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten.

Trimethylenimin, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH}$, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 67°.

Tetramethylenimin, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH}$, durch Erhitzen des Tetramethylendiaminchlorhydrats (B. **20**, 442.). Flüssigkeit von starkem Piperidingeruch, Sdp. 87°.

Pentamethylenimin, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH}$, Bildung s. S. 311, identisch mit dem flüssigen, bei 107° siedenden „Piperidin" (= Hexahydropyridin) (s. d).

In die Classe der Diiminbasen mit geschlossenem Ringe gehört auch das erst in neuester Zeit genauer untersuchte Piperazin, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH}$, vorher als „Diäthylendiimin," oder als „Aethylenimin" beschrieben (B. **23**, 3297; 3718; 3741; **24**, 2400). Glänzende, anscheinend quadratische Täfelchen, die bei 104° schmelzen und bei 146° sieden; an feuchter Luft äusserst zerfliesslich und rasch Kohlendioxyd anziehend.

Auch **Triimine** sind bekannt; dahin zu rechnen ist beispielsweise das Chlorhydrat des Succinimidins, $\overline{C(NH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot NH} \cdot HCl$, durch Auflösen von salzsaurem Succinamidin (s. u.) in Wasser entstehend, lange glänzende Blättchen; gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen nicht unlöslichen pulverigen Niederschlag des Silbersalzes $C_4H_6N_3Ag$.

Amidine $C_nH_{2n+2}N_2$.

Die Amidine enthalten eine Amidgruppe (NH_2) und eine Imidgruppe (NH) neben einander, so z. B. Aethenylamidin, $CH_3 \cdot C(NH)(NH_2)$.

Aus den Mischungen der Nitrile (Alkylcyanide) mit 1 Mol. Alkohol erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff zunächst die Chlorhydrate von Chloramidoäthern (1) und aus diesen unter ClH-austritt salzsaure Imidoäther (2):

1) $CH_3 \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH + 2\ ClH = CH_3 \cdot C(Cl)(NH_2)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$;
2) $CH_3 \cdot C(Cl)(NH_2)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl = CH_3 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl + ClH$.

Erwärmen der Imidoäther mit alk. Ammoniak gibt dann Amidine (3):

3) $$CH_3 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl + NH_3 = CH_3 \cdot C(NH)(NH_2) \cdot HCl + C_2H_5 \cdot OH.$$

Amidine entstehen u. a. auch beim Erhitzen von Säureamiden in ClH:

$$2\ CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + ClH = CH_3 \cdot C(NH)(NH_2) \cdot HCl + CH_3 \cdot CO_2H;$$

ferner aus Imidchloriden (aus Amiden mit PCl_5 erhalten) mit Ammoniak:

$$CH_3 \cdot C(NH)(Cl) + NH_3 = CH_3 \cdot C(NH)(NH_2) \cdot HCl.$$

Ersetzt man das Ammoniak in diesen Processen durch Amine, so gelangt man zu alkylirten Amidinen.

Während die freien Amidine unbeständig sind und leicht zerfallen, besonders unter Wasseraufnahme in Säureamide und Ammoniak liefern sie als starke einsäurige Basen beständige, krystallisirende Salze.

Methenylamidinchlorhydrat (Formamidin-), $H \cdot C(NH)(NH_2) \cdot HCl$ (Gautier). Aus salzsaurem Formimidoäther, $H \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$, entsteht dasselbe mit alkoholischem Ammoniak. Aus Alkohol krystallisirbar; zerfliessliche Kryställchen, Smp. 81°. Erwärmen auf 100° spaltet sofort in HCN und NH_4Cl, Alkalien in Ameisensäure u. NH_3.

Aethenylamidinchlorhydrat (Acetamidin-), $CH_3.C(NH)(NH_2) \cdot HCl$ (Strecker). Bildungsweisen s. o. Zur Darstellung erhitzt man Acetamid anhaltend im ClH-strome

auf 150—170°, zerstört das unveränderte Acetamid durch Erwärmen mit alkohol. NH_3 und fällt das Amidinchlorhydrat aus der alkoholischen Lösung mit Aether aus. Oder man behandelt salzsauren Acetamidoäther in gelinder Wärme mit alkohol. NH_3, bis der anfangs ausgeschiedene Salmiak wieder gelöst ist. Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen; Smp. 167°.

Propenylamidinchlorhydrat, $C_2H_3 \cdot C(NH)(NH_2) \cdot HCl$, lange zerfliessliche Prismen; Smp. 129°. Hexenylamidinchlorhydrat, $n\text{-}C_5H_{11} \cdot C(NH)(NH_2) \cdot HCl$, hygroskopische Blättchen; Smp. 107°. Ueber hochmoleculare Amidine s. B. **26**, 2842.

Von theoretischem Interesse sind die Amidine aus zweibasischen Säuren:

Oxalamidinchlorhydrat (Oxamidin-), $C(NH)(NH_2) \cdot C(NH)(NH_2) \cdot 2\,HCl$, entsteht aus salzsaurem Oximidoäther, $C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot C(NH)O \cdot (C_2H_5) \cdot 2\,HCl$ (aus Dicyan, Alkohol und ClH) beim andauernden Zusammenstehen mit alkoholischem Ammoniak. Es ist krystallisirbar, aber sehr zersetzlich.

Succinamidinchlorhydrat, $C(NH)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH)(NH_2) \cdot 2\,HCl$. Mikrokrystallinisch; bei der Lösung in Wasser entsteht salzsaures Succinimidin, $C_4H_7N_3 \cdot HCl$.

Imidodiamine.

Mit diesem Namen lassen sich eine Anzahl noch wenig untersuchter Basen bezeichnen, die ihre Entstehung wahrscheinlich dem Bestreben des Aethylendiamins verdanken, sich mit einem bei seiner Bildung aus Aethylenbromid (resp. Chlorid) und Ammoniak intermediär entstehenden Bromäthylamin, $CH_2Br \cdot CH_2(NH_2)$, oder auch mit Aethylenbromid, zu condensiren, besonders wenn das Ammoniak nicht im Ueberschuss vorhanden ist; man hat z. B.

1) $CH_2(NH_2) \cdot CH_2(NH_2) + CH_2Br \cdot CH_2(NH_2) = CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2(NH) \cdot HBr$;

2) $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2(NH_2) + CH_2Br \cdot CH_2(NH_2) = CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (NH_2) \cdot HBr$.

Das nach Gleichung (1) entstehende sogenannte Diäthylentriamin, $C_4H_{13}N_3$, durch sein schwer lösliches Platindoppelsalz isolirbar, bildet eine stark alkalische Flüssigkeit, die nicht ganz unzersetzt bei 208° siedet; das Triäthylentetramin, $C_6H_{18}N_4$, auch direct aus Aethylenbromid (1 Mol.) und Aethylendiamin (2 Mol.) erhältlich, wird als stark alkalischer Syrup beschrieben.

Aus Aethylenbromid und Aminen entstehen ebenso alkylirte Imidoamine.

Guanidin (Carbimidodiamin), $(NH)C(NH_2)_2$. Wurde zuerst durch Oxydation des Guanins vermittelst Kaliumchlorat und Salzsäure, neben Parabansäure, Oxalursäure und Xanthin, erhalten (Strecker 1861). Synthetisch aus Chlorpikrin, $C(NO_2)Cl_3$, und alkoholischem Ammoniak, oder aus Orthokohlensäureäther mit wässrigem Ammoniak, aus Cyanamid in alkoholischer Lösung und Salmiak bei 100°, nach der Gleichung: $CN \cdot NH_2 + NH_3 \cdot HCl = (NH)C(NH_2)_2 \cdot HCl$, u. s. w. — Man kann das Guanidin als Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, betrachten, in welchem das Sauerstoffatom durch die Imidogruppe (NH) ersetzt ist; dementsprechend vermag man unschwer aus der Harnstoffgruppe in die Guanidingruppe zu gelangen, und umgekehrt.

Zur Darstellung des Guanidins erhitzt man trockenes Rhodanammonium, $CNS(NH_4)$ etwa 20—30 Stunden auf 180—200°. Es bildet sich hierbei zunächst Sulfoharnstoff, $CS(NH_2)_2$, (s. d.), und aus diesem dann weiter das Rhodansalz des Guanidins:

$$CS(NH_2)_2 + CNS(NH_4) = C(NH)(NH_2)_2 \cdot CNSH + H_2S.$$

Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, und das aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirte Salz in conc. wässriger Lösung mit 0·58 Thln. CO_3K_2 zersetzt; der eingedampften Masse wird das Rhodankalium mit heissem Alkohol entzogen, das rückständige Guanidincarbonat ins Sulfat übergeführt und aus dem letzteren das Guanidin durch Baryt in Freiheit gesetzt.

Das Guanidin bildet eine Krystallmasse, die Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft mit grosser Energie anzieht; die stark ätzende Substanz ist auch in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Barytwasser geht sie unter Wasseraufnahme in Harnstoff und Ammoniak über.

Als starke einsäurige Base gibt das Guanidin gut krystallisirende Salze. Das Chlorhydrat, $CH_5N_3 \cdot HCl$, feine reguläre Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol leicht löslich. Nitrat, $CH_5N_3 \cdot HNO_3$, grosse, in Wasser schwer lösliche, unzersetzt schmelzende Blätter. Carbonat, $(CH_5N_3)_2 \cdot H_2CO_3$, Quadratoctaeder oder Säulen, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Methylguanidin (Methyluramin) $C(NH)(NH_2)(NH \cdot CH_3)$, aus Cyanamid und Methylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei 70°: $CN \cdot NH_2 + NH_2(CH_3) \cdot HCl = C(NH)(NH_2)(NH \cdot CH_3) \cdot HCl$. Zerfliessliche alkalische Krystallmasse; einsäurige Base.

Dimethylguanidin, $C(NH)(NH_2)[N(CH_3)_2]$, aus Cyanamid und Dimethylamin.

Triäthylguanidin, $C(N \cdot C_2H_5)(NH \cdot C_2H_5)_2$, alkalische Flüssigkeit aus Diäthylsulfoharnstoff und Aethylamin, mit HgO, in Alkohol: $CS(NH \cdot C_2H_5)_2 + H_2N \cdot C_2H_5 + HgO = C(N \cdot C_2H_5)(NH \cdot C_2H_5)_2 + HgS + H_2O$.

Man gelangt überhaupt von substituirten (namentlich auch von phenylirten) Sulfoharnstoffen zu Guanidinen, indem man erstere in ammoniakalischer (etc.) Lösung durch Bleioxyd entschwefelt.

Als Derivate des Guanidins kann man Kreatin und Kreatinin (s. d.) betrachten.

Cyanamid, CN_2H_2.

Das Cyanamid, $CN \cdot NH_2$ (Bineau) entsteht beim Einleiten von Cyanchlorid in ätherische Ammoniaklösung: $CNCl + 2NH_3 = CN \cdot NH_2 + NH_4Cl$; man verdunstet das salmiakfreie Filtrat. Cyanamid lässt sich bequem darstellen, indem man dem Sulfoharnstoff H_2S entzieht (vermittelst HgO, Ag_2O, PbO etc.): $CS(NH_2)_2 + HgO = CN_2H_2 + HgS + H_2O$. Es bildet eine zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallmasse, Smp. 40°. Geschmolzen und weiter erhitzt geht es unter starker Wärmeentwickelung in Dicyandiamid, $C_2N_4H_4$, über; Blättchen vom Smp. 205° (B. **26**, 1583.). Rasch auf 150° erhitzt, polymerisirt es sich sogar zu Tricyantriamid (Melamin) $C_3N_6H_6$ (s. d.).

In ätherischer Lösung vereinigt sich das Cyanamid direct mit Halogenwasserstoffen zu salzartigen Verbindungen, z. B. $CN_2H_2 \cdot 2HCl$, in Wasser äusserst lösliches Krystallpulver. Andererseits lassen sich beide Wasserstoffatome des Cyanamids durch Metalle, sowie durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzen. — CN_2NaH, feines hygroskopisches Krystallpulver, aus Cyanamid und Natriumalkoholat; CN_2Na_2, nur auf trockenem Wege (z. B. durch Zusammenschmelzen von Natriumcyanat und Natriumamid: $CNONa + NaNH_2 = CN_2Na_2 + H_2O$.); CN_2NaK, beim Leiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Cyankalium: CN_2Ca, durch Schmelzen von Calciumcyanat: $(CNO)_2Ca = CN_2Ca + CO_2$. Die Salze der Schwermetalle sind dagegen auf nassem Wege darstellbar: CN_2Ag_2, gelber amorpher Niederschlag; CN_2Pb, blassgelb und amorph, aber alsbald dunkler und krystallinisch werdend; CN_2Cu, tief braunschwarzer Niederschlag. — Die Alkyläther des Cyanamids leiten sich theils von diesem, theils von dem pseudomeren Carbodiimid, $C(NH)_2$, ab. Diäthylcyanamid, $CN \cdot N(C_2H_5)_2$, flüssig, Sdp. 186°; zerfällt mit Säuren oder Alkalien in CO_2, NH_3 und $NH(C_2H_5)_2$. Dipropylcyanamid, $CN \cdot N(C_3H_7)_2$, aus Dipropylamin und Cyankalium mit Bromwasser; Sdp. 220°. Isomer damit ist das Dipropylcarbodiimid, $C(NC_3H_7)_2$, durch Entschwefelung von Dipropylthioharnstoff in Benzol mit HgO; Sdp. 171°; durch Säuren weit leichter zerfallend als das Isomere (B. **26**, R. 189.).

Amidoalkohole.

Als amidirten Alkohol kann man den früher (S. 119) bereits erwähnten Aldehydammoniak betrachten, $CH_3 \cdot CH(NH_2)(OH)$.

1. Derartige Substanzen entstehen ferner aus NH_3 oder Aminen mit Chlorhydrinen

$$Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + NH(C_2H_5)_2 = HCl \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Dabei kann sich NH_3 mit einem oder mehreren Mol. Chlorhydrin condensiren:

$$Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + NH_3 = HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \text{ [Amidoäthylalkohol]};$$
$$2\,Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + NH_3 = HCl \cdot NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2 \text{ [Diäthoxylamin]} + HCl;$$
$$3\,Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + NH_3 = HCl \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3 \text{ [Triäthoxylamin]} + 2HCl.$$

2. Amidoalkohole erhält man auch aus NH_3 oder Aminen mit Aethylenoxyden:

$$\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot O} + NH_3 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \text{ [Aethoxylamin]}.$$
$$\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot O} + N(CH_3)_3 + H_2O = (OH)N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \text{ [Cholin, s. u.]}.$$

Auch hier bilden sich durch Verbindung von 1 Mol. NH_3 mit 2 oder 3 Mol. des Aethylenoxyds Körper wie Diäthoxylamin, Triäthoxylamin u. s. f.

3. Allylamin, wie ungesättigte Amine überhaupt, nehmen Wasser auf, z. B. wenn man sie einige Tage mit verd. SO_4H_2 auf 140° erhitzt und dann mit Wasser destillirt:

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH_2 + H_2O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2 \text{ [Amidoisopropylalkohol]}.$$

Die Amidoalkohole verbinden sich direct mit Säuren; durch Oxydation werden sie in die entsprechenden Carboxylverbindungen (Säuren) übergeführt.

Amidoäthylalkohol (Aethoxylamin), $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt; das hygroskopische Nitrat (flache Krystalle, Smp. 52—55°) wurde aus Vinylamin erhalten (B. **21**, 2661).

Imidoäthylalkohol (Diäthoxylamin), $NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, unzersetzt destillirbar; gibt mit Salzsäure im Einschmelzrohr ein Chlorhydrin $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, welches beim Kochen mit Alkali ClH abspaltet unter Bildung eines ringförmigen Anhydrids („Morpholin“) $NH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>O$ (s. d.).

Triäthoxylamin, $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3$. Dicker in Wasser leicht löslicher Syrup.

Cholin (Bilineurin oder Trimethyloxäthylammoniumoxydhydrat), $(OH)N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Wurde 1862 von Strecker in der lecithinhaltigen Galle aufgefunden und hiernach benannt. Die Lecithine sind Verbindungen von Glycerin mit 2 Mol. Fettsäure (Palmitinsäure, Stearinsäure oder Oelsäure), 1 Mol. Phosphorsäure und 1 Mol. Cholin unter Austritt von 4 Wassermolecülen und von grosser Verbreitung im Thierorganismus. Sie finden sich namentlich auch in der Milch, im Gehirn, den Nerven, den Blutkörperchen; zu ihrer Isolirung benutzt man den Eidotter. Die Lecithine sind wachsartige, hygroskopische und mit Wasser schleimig quellende Substanzen; sie lösen sich in Alkohol und Aether auf, wie die ähnlich zusammengesetzten Fette (Fettsäureglycerinester), mit denen sie sich in jedem Verhältniss mischen. Durch Kochen mit Barytwasser zerfallen sie unter Wasseraufnahme in Oelsäure, Palmitinsäure (Stearinsäure), Glycerinphosphorsäure und Cholin. Man hat z. B. für das Distearinlecithin (S. 218):

$$C_3H_5\begin{matrix}(C_{18}H_{35}O_2)_2\\O(PO \cdot OH)O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_3-OH\end{matrix} + 3H_2O =$$
$$= \underset{\text{Stearinsäure}}{2C_{18}H_{36}O_2} + \underset{\text{Glycerinphosphors}}{PO_4H_2(C_3H_7O_2)} + \underset{\text{Cholin}}{C_5H_{15}NO_2}.$$

Das Cholin findet sich auch im Hopfen, aus dem es ins Bier gelangt. Man hat es ferner auch aus dem Alkaloid des weissen Senfsamens durch Kochen mit Barytwasser erhalten. Synthese aus Aethylen-

oxyd (oder Glycolchlorhydrin), Trimethylamin und Wasser s. o. (Wurtz). Das Cholin bildet einen zerfliesslichen, stark alkalisch reagirenden und nur schwer krystallisirenden Syrup, der Kohlendioxyd aus der Luft absorbirt. Das Platindoppelsalz $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$, bildet rothgelbe monocline Tafeln, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Durch Oxydation geht das Cholin unter Umwandlung der $CH_2 \cdot OH$— in eine $CO \cdot OH$-gruppe in Betaïn (Trimethylglycocoll, s. d.) über; ein Oxycholin, $(OH)N(CH_3)_3 \cdot C_2H_3(OH)_2$, ist das sehr giftige Muscarin des Fliegenschwamms, zerfliessliche Krystalle von alkalischer Reaction, die sich aus Cholin mit concentrirter Salpetersäure erhalten lassen.

Neurin, (Trimethylvinylammoniumoxydhydrat), $(OH)N(CH_3)_3 \cdot CH : CH_2$. Aethylenbromid und Trimethylamin vereinigen sich zu einem Bromid $BrN(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, ein entsprechendes Jodid erhält man aus Cholin mit 2JH; diese Substanzen liefern mit wässrigem Silberoxyd die in Wasser sehr leicht lösliche und giftige Ammoniumbase. Bei der Zersetzung des Lecithins mit Barytwasser entsteht wie es scheint zunächst diese Vinylbase, um dann beim Kochen mit Barytwasser unter Wasseraufnahme in die Oxäthylbase (Cholin) überzugehen. Die Bezeichnung „Neurin" wird in Folge dieser nahen, aber nicht sehr sicheren Beziehungen häufig auch für das Cholin benutzt.

Imidoäther.

Die Chlorhydrate der Imidoäther (Aether von Imidoalkoholen die nicht in freiem Zustande bekannt sind) erhält man, indem man Chlorwasserstoff in die Lösung eines Nitrils (1 Mol.) in einem Alkohol (1 Mol.) einleitet und die zunächst gebildeten unbeständigen Chlorhydrate von Chloramidoäthern über Aetzkalk oder Kalihydrat (zur Absorption des besonders im Vacuum rasch entweichenden ClH) trocknet:

(1) $CH_3CN + C_2H_5 \cdot OH + 2ClH = CH_3 \cdot C(Cl)(NH_2)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$;
(2) $CH_3 \cdot C(Cl)(NH_2)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl = CH_3 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl + HCl$.

Formimidoäthyläther, salzsaurer, $H \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$. Aus CNH u. Alkohol. Prismen. Acetimidoäthyläther, salzsaurer, $CH_3 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$. Glänzende Krystalle, aus denen durch Natronlauge der freie Aether als eine bei 97° siedende Flüssigkeit isolirt wird. Propionimidoäthyläther, salzsaurer, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$ Prismen; zersetzen sich bei 92°. — Vgl. B. **28**, 473.

Imidoäther erhält man auch aus Dicyaniden (1 Mol.) und (2 Mol.) Alkohol:

Oxalimidoäthyläther, salzsaurer, $C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$, durch Einleiten von Cyangas in mit Salzsäure nicht völlig gesättigten absoluten Alkohol unter Abkühlung. Der freie Aether bildet grosse Krystalle. Smp. 25°; Sdp. ca. 170°.

Succinimidoäthyläther, $C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$. Das Chlorhydrat bildet seidenglänzende Nadeln, in Alkohol und Aether kaum löslich, mit Wasser in Bernsteinsäureäthylester übergehend.

Die Imidoäther (Pinner) sind von Interesse für die Amidine (S. 312).

Amidoaldehyde.

Repräsentanten dieser Gruppe wurden neuerdings dargestellt.

Amidoacetaldehyd, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$. Aus Amidoacetal, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$, durch Kochen mit verd. Schwefelsäure. Das Chloroplatinat krystallisirt gut (B. **26**, 93.).

Amidoacetaldehyd geht durch Destillation mit Sublimatlösung in Pyrazin über. Ueber Hydrazidoacetaldehyd s. B. **27**, 178.

δ-Amidovaleraldehyd, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$. Durch Vermischen von Piperidin mit einer äquivalenten Menge Wasserstoffsuperoxyd. Sehr leicht flüchtige weisse Blättchen, Smp. 39°. Reducirt Edelmetalle und Kupferlösung. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Das Chlorhydrat krystallisirt monoclin. Bromhydrat Smp. 130°. (B. **25**, 2780.).

γ-Methyl-δ-Amidovaleraldehyd, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, durch Spaltung von β-Pipecolin mit H_2O_2. Sdp. ca. 81° unter 10 *mm*. Chlorhydrat Smp. 139°. B. **28**; 1466.

δ-Methyl-δ-Amidovaleraldehyd $NH_2\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, aus α-Pipecolin mit H_2O_2 (B. **26**, 2993.).

δ-Propyl-δ-Amidovaleraldehyd, $NH_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, aus Coniin mit H_2O_2. Aminartig riechendes, in der Kälte erstarrendes Oel vom Sdp. 103° unter 10 *mm*.

δ-Methyl-α-Aethyl-δ-Amidovaleraldehyd, $NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COH$, aus Copellidin mit H_2O_2, Sdp. 111° unter 10 *mm*. B. **28**, 2273.

Amidoketone.

Amidoaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Das zerfliessliche salzsaure Salz erhält man bei der Spaltung von Acetonylphtalimid $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : O_2C_8H_4$ mit Salzsäure, oder durch Reduction von Isonitrosoaceton. Auf Zusatz von Alkalien scheidet sich ein dickflüssiges Oel ab. Amidoaceton besitzt stark reducirende Eigenschaften; vorsichtige Oxydation verwandelt es in Dimethylpyrazin. (B. **26**, 2198; **28**, 2220; **29**, 866.)

Diamidoaceton, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Das leicht durch Reduction von Diisonitrosoaceton erhältliche Chlorhydrat $C_3H_8N_2O \cdot 2HCl + H_2O$, bildet grosse Prismen. Derivate s. B. **28**, 1519. Amidoäthylmethylketonchlorhydrat, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)(NH_2 \cdot HCl)$, zerfliessliche feine Nadeln, Smp. 111°, und Homologe s. B. **27**, 1037; **28**, 2036.

Acetonbasen entstehen auch durch Condensation von 2 oder 3 Mol. Aceton mit NH_3; das Ammoniak wirkt indessen auf die Ketone minder leicht ein, als auf die Aldehyde. Ein β-Amidoketon ist das

Diacetonamin, $C_6H_{13}NO = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Leichte, alkalisch riechende und stark alkalisch reagirende, in Wasser (besonders in der Wärme) wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur in Mesityloxyd und NH_3 zerfällt, die sich indessen umgekehrt leicht zu Diacetonamin vereinigen. Gibt mit 1 Aequivalent Säure Salze, z. B. $C_6H_{13}NO \cdot HCl$, aus Alkohol rhombische Prismen. $(C_6H_{13}NO)_2H_2SO_4$, monocline Krystalle, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Die freie Base wird aus ihren Salzen (dem Dioxalat) durch Zusatz von Natronlauge und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das Chlorhydrat liefert mit Kaliumnitrit Diacetonalkohol, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Bei der Oxydation mit Chrommischung gibt Diacetonamin α-Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CO_2H$ und β-Amidoisovaleriansäure, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Triacetonamin, $C_9H_{17}NO\ (+ H_2O) = NH\langle \begin{matrix} C(CH_3)_2—CH_2 \\ C(CH_3)_2—CH_2 \end{matrix} \rangle CO$.

Aus Diacetonamin und Aceton bei anhaltendem Kochen. Wird dargestellt, indem man NH_3 durch siedendes Aceton leitet und durch das oxalsaure Salz hindurch reinigt. Schmilzt wasserhaltig bei 58°, wasserfrei bei 39·5°. Einsäurige Base von schwach alkalischer Reaction. $C_9H_{17}NO \cdot HCl$, in Alkohol leicht lösliche Prismen. Das Nitrosamin, $C_9H_{16}NO(NO)$, schmilzt bei 73° und zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Phoron, N_2 und H_2O. Natriumamalgam reducirt das Triacetonamin zu Triacetonalkamin $NH\langle \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH(OH)$, Schmp. 128°, und dem isomeren bei 180° schmelzenden Pseudotriacetonalkamin. Das erstere Alkamin geht unter Wasseraustritt in das piperidinähnliche bei 147° siedende Triacetonin $C_9H_{17}N$ über.

Amidverbindungen ein- und mehrwerthiger Säuren. Säureamide $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot NH_2$.

In ähnlicher Weise wie die Amine lassen sich die Säureamide auffassen als Ammoniak, dessen Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt sind, wie z. B. das Acetamid, $NH_2(CO \cdot CH_3)$. Man kann aber auch eben so gut die Amide, z. B. diejenigen $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot NH_2$ betrachten als Carbonsäuren $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot OH$, deren Hydroxylgruppe durch eine Amidogruppe ersetzt ist. Neben den primären Amiden, mit einem Säureradical, kennt man noch secundäre und tertiäre Amide mit zwei, resp. drei Säureradicalen.

Darstellungsmethoden der primären Amide $NH_2(CO \cdot C H_{2n+1})$.

1. In ihrer Zusammensetzung nehmen die Amide die Mitte zwischen Ammoniaksalzen und Nitrilen ein:

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{CH_3 \cdot CO \cdot ONH_4} \rightarrow \underset{\text{Acetamid}}{CH_3 \cdot O \cdot NH_2} \rightarrow \underset{\text{Acetonitril}}{CH_3 \cdot CN}.$$

Aus Ammoniaksalzen erhält man dem entsprechend Amide nach ca. 6stündigem Erhitzen auf 230°:

$$CH_3 \cdot CO \cdot ONH_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O.$$

Umgekehrt gehen die Amide beim Erhitzen mit Wasser unter Druck wieder in Ammoniaksalze über (weit leichter noch durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien):

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot ONH_4.$$

Zwischen diesen beiden sich entgegenstehenden Umsetzungen tritt ein Gleichgewichtszustand ein, sobald man ein Ammoniaksalz im geschlossenen Gefäss erhitzt; dann verwandelt sich z. B. das Ammoniumacetat bei 150° nur zur Hälfte unter Wasserabspaltung in Acetamid; bei 215° ist ein Grenzzustand erreicht, indem sich 83 Proc. des Salzes in Amid umgesetzt haben.

Die Amidbildung erfolgt am raschesten bei den normalen Fettsäuren, langsamer bei den secundären, wie z. B. Isobuttersäure $(CH_3)_2CH \cdot COOH$, und am wenigsten rasch bei den tertiären Säuren.

Durch weiteren Wasserentzug gehen die Amide in Nitrile über (S. 297). Umgekehrt lassen sich Amide aus Nitrilen durch Addition von 1 H_2O erhalten; am besten bewirkt man diese durch kalte concentrirte Salzsäure oder Mischen mit Eisessig oder Schwefelsäure.

2. Amide entstehen leicht durch Einwirkung von trockenem Ammoniumcarbonat oder von Ammoniaklösung auf Säurechloride, besonders auf die der höheren Fettsäuren. Hier lässt man das nach der Gleichung $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot OH + PCl_5 = C_nH_{2n+1} \cdot COCl + POCl_3 + ClH$ entstandene Gemisch direct unter guter Kühlung und Umrühren in concentrirte wässrige Ammoniaklösung einfliessen:

$$C_{15}H_{31} \cdot COCl + 2\,NH_3 = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot NH_2 + ClNH_4.$$

Das Phosphoroxychlorid löst sich zu Ammoniumphosphat, während sich das Amid ausscheidet. — Amide bilden sich neben Ammoniumsalzen auch aus Ammoniak und Säureanhydriden.

3. Aus Säureestern lassen sich Amide durch alkohol. Ammoniak leicht gewinnen:

$$C_2H_3O \cdot O \cdot C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Ersetzt man NH_3 durch Amine, z. B. durch $CH_3 \cdot NH_2$, so erhält man alkylirte Säureamide, wie Methylacetamid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH(CH_3)$.

4. Durch Destillation oder beim Erhitzen von Fettsäuren mit Rhodankalium:

$$2\,C_2H_3O \cdot OH + CN \cdot SK = C_2H_3O \cdot NH_2 + C_2H_3O \cdot OK + COS. —$$

An die primären Amide (mit einem Säureradical) schliessen sich die secundären und tertiären Amide an:

$\cdot CO \cdot CH_3$	$\cdot CO \cdot CH_3$	$\cdot CO \cdot CH_3$
$N \cdot H$	$N \cdot CO \cdot CH_3$	$N \cdot CO \cdot CH_3$
$\cdot H$	$\cdot H$	$\cdot CO \cdot CH_3$
Acetamid	Diacetamid	Triacetamid

Secundäre Amide lassen sich gleichfalls nach mehreren Methoden darstellen:

1. Durch Erhitzen von Amiden mit Säureanhydriden:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + (C_2H_3O)_2O = \underset{\text{Diacetamid}}{CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3} + C_2H_3O \cdot OH.$$

Durch Erhitzen von Nitrilen mit Säurehydraten:

$$CH_3 \cdot CN + C_2H_3O \cdot OH = (CH_3 \cdot CO)_2NH \text{ (Diacetamid).}$$

Durch Einwirkung von HCl auf Säureamide:

$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl = (CH_3 \cdot CO)_2NH + NH_4Cl.$$

Tertiäre Amide gewinnt man durch Vereinigung von Säureanhydriden mit Nitrilen:

$$CH_3 \cdot CN + (CH_3 \cdot CO)_2O = (CH_3 \cdot CO)_3N.$$

Verhalten und Eigenschaften. Von den Aminen unterscheiden sich die Amide durch ihre oben erwähnte leichte Verseifbarkeit. — Durch den Eintritt eines negativen Radicals ins Ammoniak büsst dieses seinen basischen Charakter fast ganz ein: zwar wird eine salzartige Verbindung, das Acetamidchlorhydrat, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$ beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung von Acetamid ausgefällt, dieselbe zersetzt sich indessen schon mit Wasser. — In der $CO \cdot NH_2$-gruppe lässt sich der Wasserstoff sogar, ähnlich wie in der $CO \cdot OH$-gruppe, durch verschiedene Metalle unter Bildung salzähnlicher Substanzen wie Silberacetamid, $C_2H_3O \cdot NHAg$; Quecksilberacetamid, $(C_2H_3O \cdot NH)_2Hg$. u. s. f. ersetzen.

Einwirkung von salpetriger Säure verwandelt Amide in Carbonsäuren:

$$C_2H_3O \cdot NH_2 + NO \cdot OH = C_2H_3O \cdot OH + N_2 + H_2O.$$

Moleculare Gemische von Amid und Brom geben mit Alkali Monobromamide, die zur Darstellung substituirter Harnstoffe und Amine dienen:

$$C_2H_3O \cdot NH_2 + Br_2 + KOH = C_2H_3O \cdot NHBr + KBr + H_2O;$$

weiteres Brom und Alkali verwandelt Monobromamid in Dibromamid:

$$C_2H_3O \cdot NHBr + Br_2 + KOH = C_2H_3O \cdot NBr_2 + KBr + H_2O;$$

Die secundären Amide besitzen gar keine basischen Eigenschaften mehr und sind unter dem Einfluss der Wärme und anderer Agentien mit grosser Leichtigkeit spaltbar.

Uebersicht über einige Fettsäureamide $C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot NH_2$.

Formamid, $H\cdot CO\cdot NH_2$; fl.; Sdp. ca. 200° (zers.).	Oenanthamid, $C_6H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 95°.
Acetamid, $CH_3\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 82°; Spd. 222°.	Caprylamid, $C_7H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 106°.
Propionamid, $C_2H_5\cdot CO\cdot NH_2$; Sm. 79°; Sd. 213°.	Pelargonamid. $C_8H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 99°.
Butyramid. $C_3H_7\cdot CO\cdot NH_2$; Sm. 115°; Sd. 216°.	Caprinamid, $C_9H_{19}\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 98°.
Isobutyramid, i-$C_3H_7\cdot CO\cdot NH_2$; Sm. 129°, Sd. 216°	Lauramid, $C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 102°
Valeramid, $C_4H_9\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 114—116°.	Myristamid. $C_{13}H_{27}\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 104,5°.
Isovaleramid, i-$C_4H_9\cdot CO\cdot NH_2$; Sm. 128°; Sd. 232°.	Palmitamid, $C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 107°.
Capronamid, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$; Sm. 100°; Sd. 255°.	Stearamid, $C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot NH_2$; Smp. 109°.

Mit Ausnahme des flüssigen Formamids sind die Amide feste, krystallinische Substanzen, und wenigstens im luftverdünnten Raume bis zu den höheren Homologen aufwärts unzersetzt, aber beträchtlich schwerer als die zugehörigen Fettsäuren flüchtig; sie sind farblos und in reinem Zustande auch nahezu geruchlos. In Wasser lösen sich nur die Anfangsglieder der Reihe; die höheren in Alkohol und Aether.

Formamid, $H\cdot CO\cdot NH_2$, wird durch Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak mit Harnstoff auf 140° oder von Ameisensäureester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt und unter Minderdruck rectificirt. Rasches Erhitzen spaltet in CO und NH_3, HCl in der Wärme in CO und NH_4Cl. — Aethylformamid, $H\cdot CO\cdot NH(C_2H_5)$, aus ameisensaurem Aethylamin; Sdp. 199°. — Diäthylformamid, $H\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$, aus ameisensaurem Diäthylamin; Sdp. 178°.

Acetamid, $CH_3\cdot CO\cdot NH_2$, aus essigsaurem Ammoniak beim Erhitzen oder Destilliren in einem Ammoniakstrom; Smp. 82°; Sdp. 222°. Eigenartig riechende, an der Luft zerfliessende Substanz, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Fällt aus der Lösung in absolutem Aether beim Einleiten von Chlorwasserstoff als Acetamidchlorhydrat, $C_2H_3O\cdot NH_2\cdot HCl$, in feinen Nadeln aus. Von einer wässrigen Acetamidlösung wird gelbes HgO unter Bildung von Quecksilberacetamid, $(C_2H_3O\cdot NH)_2Hg$, aufgenommen; farblose Krystalle; Smp. 195°. — Gechlorte Essigsäureester geben mit Ammoniaklösung gechlorte Acetamide. — Aethylacetamid, $CH_3\cdot CO\cdot NH(C_2H_5)$; Sdp. 205°. — Diäthylacetamid, $CH_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$; Sdp. 185°.

Die Eigenschaften der homologen Amide s. in der Tabelle.

Diacetamid, $(CH_3\cdot CO)_2NH$. Luftbeständige, neutral reagirende lockere Krystallmasse, die zum Unterschied von Acetamid aus ihrer ätherischen Lösung durch Chlorwasserstoff nicht ausgefällt wird; Smp. 78°; Sdp. 223° (760 *mm*); 108° (10 *mm*). Durch die Wärme wird das Diacetamid bei genügend hoher Temperatur sofort in Acetonitril, $CH_3\cdot CN$, und Essigsäure, $CH_3\cdot CO_2H$, gespalten; Wasser zerlegt in der Kälte langsam, rascher in der Wärme in Acetamid und Essigsäure; ebenso sehr rasch Kalilauge. Das Diacetamid, dem basische Eigenschaften abgehen, besitzt im Verhältniss zum Acetamid gesteigerte saure Eigenschaften und liefert daher, in ätherischer Lösung anhaltend mit Natrium digerirt, das leicht zerfliessliche Natriumdiacetamid, $(CH_3\cdot CO)_2NNa$, das mit Jodmethyl bei 120° Methyldiacetamid, $(CH_3\cdot CO)_2NCH_3$, liefert; flüssig; Sdp. 192—193° (B. **23**, 2394).

Triacetamid, $(CH_3 \cdot CO)_3N$, scheint aus Natriumdiacetamid und Acetylchlorid zu entstehen.

Säureamide $C_nH_{2n}(OH) \cdot CO \cdot NH_2$.

Von den zweiwerthigen und einbasischen Säuren, der Glycolsäure, Milchsäure und ihren Homologen leiten sich Amide in gleicher Weise ab wie von den Fettsäuren und sind auch nach ganz entsprechenden Methoden darstellbar. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen dieselben leicht wieder in Oxysäuren und Ammoniak.

Glycolsäureamid, $CH_2(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. Durch Erhitzen von tartronsaurem Ammoniak auf 150°, oder durch directe Vereinigung von Glycolid mit NH_3 unter Erwärmen. In Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln; Smp. 120°. Das gegen 100° schmelzende Aethylglycolsäureamid, $CH_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, destillirt bei 225°.

Amide leiten sich auch von der Diglycolsäure $O(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ ab: aus deren Ester entsteht mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte das Diglycolsäureamid, $O(CH_2CO \cdot NH_2)_2$, rhomb. Prismen; in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht löslich, und mit letzterem bei 100° unter NH_3-austritt Diglycolaminsäure, $O\cdot\begin{matrix}CH_2 \cdot CO \cdot NH_2\\CH_2 \cdot CO \cdot OH\end{matrix}$, bildend, Smp. 135°. Ein ringförmig geschlossenes Molecül, $O\cdot\begin{matrix}CH_2 \cdot CO\cdot\\CH_2 \cdot CO\cdot\end{matrix}NH$, besitzt das Diglycolsäureimid, Smp. 142°, durch Erhitzen des sauren Diglycolsäureamids.

Milchsäureamid, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Lactid, oder Milchsäureanhydrid, oder Milchsäureäthylester und Ammoniakgas. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallmasse; Smp. 74°.

Säureamide $C_nH_{2n-1}O \cdot CO \cdot NH_2$.

Man erhält die Amide der Brenztraubensäure und anderer Ketonsäuren durch Zusammenbringen ihrer Nitrile (Cyanide von Säureradicalen) mit starker Salzsäure. Brenztraubensäureamid, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Acetylcyanid, Prismen oder Tafeln. Smp. 125°. Propionylcarbonsäureamid, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Propionylcyanid. Krystalle. Smp. 117°. Laevulinsäureamid, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Laevulinsäureaethylester und alkohol. NH_3. Smp. 107—108° (zers.).

Amide ungesättigter Oxysäuren sind das Ricinoleinamid, $C_{17}H_{33}O \cdot CO \cdot NH_2$, aus Ricinusöl mit alkoholischem Ammoniak, warzenförmige Krystalle, Smp. 66°; ferner das isomere Ricinelaidinamid, $C_{17}H_{33}O \cdot CO \cdot NH_2$, aus Ricinelaidin, Smp. ca. 93°.

Säureamide $(CO \cdot OH)C_nH_{2n}(CO \cdot NH_2)$ und $(CO \cdot NH_2)C_nH_{2n}(CO \cdot NH_2)$.

Die Amide $(CO \cdot NH_2)C_nH_{2n}(CO \cdot NH_2)$ der zweibasischen Säuren einschliesslich der Oxalsäure werden nach Methoden dargestellt, welche denjenigen zur Gewinnung der Monamide $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot NH_2$ vollkommen entsprechen; diese Amide besitzen ganz die Eigenschaften der Amide einbasischer Säuren (S. 319).

Daneben kennt man Aminsäuren $(CO \cdot OH)\ C_nH_{2n}\ (CO \cdot NH_2)$, in denen nur eine Carboxylgruppe der Dicarbonsäure verändert wurde, während die andere Carboxylgruppe mit ihren salzbildenden Eigenschaften noch vorhanden ist. Man erhält die Aminsäuren durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze der Dicarbonsäuren (1), oder ihre Ester durch Einwirkung einer nur geringen Ammoniakmenge auf die Säureester (2); oder auch aus den Säureimiden (s. u.); z. B.:

(1) $CO_2H \cdot CO_2 \cdot NH_4 = CO_2H \cdot CO \cdot NH_2$ (Oxaminsäure) $+ H_2O$.

(2) $CO_2(C_2H_5) \cdot CO_2(C_2H_5) + NH_3 = CO_2(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot OH$.
Oxaminsäureäthylester

Die Säureamide $C_nH_{2n}(CO \cdot NH_2)_2$ lassen sich zum Theil durch vorsichtiges Erhitzen unter Ammoniakaustritt in Säureimide überführen (1), Substanzen, in denen man ringförmig geschlossene Verkettung der Atome anzunehmen hat; diese Imide entstehen auch aus den Aminsäuren $(CO \cdot OH)C_nH_{2n}(CO \cdot NH_2)$ bei Wasseraustritt unter Ringschliessung (2); endlich erhält man die Imide auch aus Säureanhydriden bei der Behandlung mit Ammoniak (3); z. B.:

(1) $\begin{matrix} CH_2—CO—NH_2 \\ | \\ CH_2—CO—NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CO \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3.$

(2) $\begin{matrix} CO—OH \\ | \\ CO—NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O.$

(3) $\begin{matrix} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CO \end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CO \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O.$

Bei gemässigter Einwirkung einer äquivalenten Basenmenge (Baryt oder Kalk) gehen die Imide unter Aufnahme von H_2O wieder in Aminsäuren über, aus denen bei weiterem H_2O-Zutritt schliesslich die Dicarbonsäure regenerirt wird: man hat z. B. für Succinimid:

$CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH + H_2O = HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$;

$HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH + NH_3$.

In den Imiden ist das Wasserstoffatom der NH-gruppen bedeutend leichter wie bei den Amiden durch Metallatome, unter Bildung salzartiger Substanzen, vertretbar.

Weitere Verbindungen entstehen aus den vorgenannten durch Alkylirung der NH_2- oder NH-gruppen. — Endlich lässt sich in jedem einzelnen Falle die $CO \cdot NH_2$-gruppe durch Wasserentziehung in die Cyangruppe umwandeln, sodass man zu Dicyaniden oder Cyanfettsäuren gelangt, welche demnach als Nitrile der zweibasischen Säuren aufzufassen sind (vgl. S. 300).

Amidartige Verbindungen der Oxalsäure.

$\begin{matrix} CO_2—NH_4 \\ \vert \\ CO_2—NH_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO_2—NH_4 \\ \vert \\ CO—NH_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO—NH_2 \\ \vert \\ CO—NH_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO—NH_2 \\ \vert \\ CN \end{matrix}$	$\begin{matrix} CN \\ \vert \\ CN \end{matrix}$
Neutrales Ammoniumoxalat	Oxaminsaures Ammoniak	Oxamid		Dicyan

$\begin{matrix} CO_2H \\ \vert \\ CO_2—NH_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO_2H \\ \vert \\ CO—NH_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO_2H \\ \vert \\ CN \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO \\ \vert \\ CO \end{matrix}\!\!>\!NH$
Saures Ammoniumoxalat	Oxaminsäure	Cyanameisensäure	Oxalimid

Oxamid, $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat oder durch Wasseraufnahme aus Dicyan, z. B. indem man dasselbe in concentrirte Salzsäure einleitet. Am bequemsten wird es durch Schütteln von rohem Oxalsäureäthylester mit wässrigem Ammoniak dargestellt, wobei es sich als weisses krystallinisches, in Wasser (oder Alkohol und Aether) fast unlösliches Pulver abscheidet. Aus heissem chlorcalciumhaltigen Wasser, oder nach mehrtägigem Erhitzen mit absolutem Alkohol setzt es sich in monoclinen Krystallen ab. Beim Erhitzen sublimirt es

und zerfällt zugleich theilweise in Wasser und Dicyan. Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien spaltet in Oxalsäure und Ammoniak; Kochen mit wässrigem Ammoniak gibt oxaminsaures Salz.

Alkylirte Oxamide entstehen u. a. bei Einwirkung von Aminen auf Oxalsäureester; dieselben lösen sich in Wasser und Alkohol leichter wie Oxamid, sind schmelzbar und destilliren unzersetzt. Methyloxamid, $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, mikroskopische Nadeln, Smp. 229°. Dimethyloxamid, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Nadeln (aus heissem Wasser), Smp. 217°. Aethyloxamid, $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, biegsame Nadeln, in heissem Wasser oder Alkohol leicht löslich, Smp. 202—203°. Diäthyloxamid (symm.) $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, gut krystallisirende Prismen, Smp. 179°. Diäthyloxamid (unsymm.), $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, grosse Prismen, Smp. 127°, Sdp. 266—268° (unter theilw. Zersetzung). Triäthyloxamid, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, flüssig, Sdp. 257°.

Oxaminsäure, $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot OH$, wird am bequemsten dargestellt, indem man eine siedende wässrige Lösung von Oxamaethan (= Oxaminsäureaethylester s. u.) durch fortgesetzten Zusatz von Ammoniak schwach alkalisch erhält, bis diese Reaction beim Kochen bestehen bleibt; die vom nebenher entstandenen Oxamid abfiltrirte Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation des oxaminsauren Ammoniaks eingedampft und noch heiss mit Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisirt reine Oxaminsäure aus. Dieselbe bildet ein Krystallpulver, Smp. 210° (unter Zersetzung); sie löst sich bei 17° in 60 Thl. Wasser, kaum in Alkohol.

Als einbasische Säure bildet die Oxaminsäure meist schwerlösliche Salze. Oxaminsaures Ammoniak, $C_2H_2NO_3 \cdot NH_4$, monocline Krystalle. Silbersalz, $C_2H_2NO_3 \cdot Ag$, weisse, seidenglänzende Nadeln. Oxaminsäureäthylester (Oxamaethan), $C_2H_2NO_3 \cdot C_2H_5$; zu der Lösung von Oxalsäureäthylester in 2 Vol. Alkohol setzt man 1 Mol. alkoholisches Ammoniak langsam zu und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um; grosse rhombische Prismen, Smp. 115°. — Methyloxaminsäure, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot OH$, durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Smp. 146°; leicht sublimirend und auch mit Wasserdampf flüchtig; sie bildet sich auch bei der Oxydation von Caffeïn, Theobromin u. s. w. Aethyloxaminsäure, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot OH$, aus Wasser sechsseitige Tafeln, Smp. 120°; sublimirt sehr leicht; gibt mit concentrirter Kalilauge schon in der Kälte Aethylamin. Diaethyloxaminsäure, $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot OH$, schiefe rhombische Säulen, in Wasser und Alkohol leicht löslich, Smp. 99—101°. Ihr Aethylester, Diaethyloxamaethan, flüssig, Sdp. 254°, findet Verwendung für Trennung der Aminbasen. (S. 306).

Oxalimid, $\overline{CO \cdot CO \cdot NH}$. Aus Oxaminsäure durch Wasserentziehung mit PCl_5 oder PCl_3O. Stark glänzende Prismen, ziemlich löslich in warmem Wasser, neutral reagirend; durch kochendes Wasser tritt rasche Zersetzung in Oxalsäure und Oxamid ein.

Malonsäureamid, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht bei der Digestion von Malonsäureester mit Ammoniak; bei 170° schmelzende Krystalle.

Amidartige Verbindungen der Bernsteinsäure.

$CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$	$CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CN$	$CH_2 \cdot CN$
$CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$	$CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$	$CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CN$
Neutrales bernsteinsaures Salz	Succinaminsaures Ammoniak	Succinamid	Cyanpropionsäureamid	Aethylendicyanid.
$CH_2 \cdot CO \cdot OH$	$CH_2 \cdot CO \cdot OH$	$CH_2 \cdot CO \cdot OH$	$CH_2 \cdot CO$	
$CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$	$CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	$CH_2 \cdot CN$	$CH_2 \cdot CO \cdot NH$	
Saures bernsteinsaures Ammoniak	Succinaminsäure	Cyanpropionsäure	Succinimid	

Succinamid, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Entsteht beim Schütteln von Bernsteinsäureester mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak als weisses Krystallpulver, das sich in 9 Thl. siedenden, in 200 Thl. kalten Wassers löst. Bei 200° gibt es Succinimid und NH_3.

Succinaminsäure, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$. Salze dieser einbasischen Säure erhält man beim Erwärmen von Succinimid mit 1 Aequivalent einer Base (Barythydrat, Kalkhydrat etc.) Die freie Succinaminsäure bildet grosse, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Krystalle, die bei 300° in Succinimid und H_2O zerfallen. Succinaminsaures Baryum, $(C_4H_6NO_3)_2Ba$, in Wasser lösliche Nadeln.

Succinimid, $\overline{CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH}$, aus den beiden vorigen, oder bei der Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak, oder beim Erwärmen von Bernsteinsäureanhydrid in Ammoniakgas. Aus Wasser rhombische Krystalle mit 1 H_2O, die an der Luft verwittern. Aus Aceton krystallisirt es wasserfrei in Rhombenoctaedern, Smp. 126°, Sdp. 288°. Succinimidsilber, $C_4H_4O_2 \cdot NAg$, aus einer alkoholischen, ammoniakalischen Lösung von Succinimid mit NO_3Ag, verfilzte Nadeln, verpufft. Methylsuccinimid, $C_4H_4O_2 \cdot NCH_3$, durch Destillation von bernsteinsaurem Methylamin; Smp. 66·5°; Sdp. 234°. Aethylsuccinimid, $C_4H_4O_2 \cdot NC_2H_5$; aus Succinimidkalium und Jodäthyl; Smp 26°; Sdp. 234°.

Normalbrenzweinsäureimid (Glutarsäureimid), $\overline{CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH}$, bildet glänzende, sublimirbare Schuppen. Smp. 152°. — Brenzweinsäureimid $\overline{CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH}$, sechsseitige Tafeln, Smp. 66°; nur im luftverdünnten Raume unzersetzt flüchtig. — Die amidirten Abkömmlinge der Homologen der Bernsteinsäure sind nur sehr unvollständig bekannt.

Amide ungesättigter Dicarbonsäuren. Fumaramid, $C_4H_2O_2(NH_2)_2$, aus Fumarsäureester; kaum lösliche Schuppen, Smp. 266°. Citraconamid $C_5H_4O_2(NH_2)_2$, glasglänzende, langsam matt werdende Tafeln; gibt bei ca. 185° Citraconimid, $C_5H_4O_2 : NH$, Nadeln, sublimirbar, Smp. 110°. Itaconamid, $C_5H_4O_2(NH_2)_2$, durchscheinende Krystalle, Smp. 192°. Mesaconamid, $C_5H_4O_2(NH_2)_2$, durchsichtige Krystalle, Smp. 176·5°. Fumarimid s. S. 222.

Amide dreiatomiger, zweibasischer Säuren. Tartronamid, $C_3H_6N_2O_3 = NH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, Blättchen; Smp. ca. 198°. Tartronaminsäure, $NH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot OH$, durch Kochen einer verdünnten Lösung von dialursaurem Natron; aus Wasser in Prismen, Smp. 160°. Malamid, $NH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, beim mehrtägigen Stehen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Aepfelsäureäthylester; krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuumexsiccator in rectangulären Prismen. Malaminsäure, $NH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$, Prismen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; Smp. 146°.

Amide der Weinsäure. Tartramid, $NH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, durch Sättigung einer alkoholischen Lösung von Weinsäureäthylester mit Ammoniak aus ammoniakhaltigem Wasser schiesst es in rhombischen Krystallen mit hemiedrischen Flächen an. Tartraminsäure, $NH_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot OH$. Das Ammoniaksalz entsteht in harten Krusten (neben efflorescirendem weinsauren Ammoniak) beim Verdunsten einer Mischung von Weinsäureäthylester mit wässrigem Ammoniak; die freie Säure wurde als Syrup erhalten.

Amide der Citronensäure. Citramid, $C_3H_4(OH)(CO \cdot NH_2)_3$, durch Uebergiessen von Citronensäuretrimethylester (1 Thl.) mit starkem wässrigen Ammoniak, spec. Gew. 0,88 (5 Thl.) bei gew. Temperatur; Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem

leicht löslich; in Alkohol und Aether nicht löslich. Schmilzt gegen 210° unter Schwärzung. Citrodiaminsäure, $C_3H_4(OH)(CO\cdot NH_2)_2(CO\cdot OH)$, aus der eingedampften Mutterlauge von der Bereitung des vorigen; weisse luftbeständige Blättchen, Smp. 158°. Citromonaminsäure, $C_3H_4(OH)(CO\cdot NH_2)(CO\cdot OH)_2$, in Wasser äusserst lösliche, hygroskopische Krystalle; Smp. 138°. — Beim Uebergiessen des einen oder anderen dieser Amide mit ca. 5 Thl. 75-procentiger Schwefelsäure und Eintragen der Mischung in 3 Vol. Wasser erhält man Citrazinsäure, $C_5H_3(OH)_2N\cdot CO_2H$, eine Dioxypyridincarbonsäure, in Wasser kaum löslich und oberhalb 300° verkohlend.

Amidartige Verbindungen der Kohlensäure.

Obwohl man die Kohlensäure, $CO(OH)_2$, als niederes Homologon der Glycolsäure $CH_2(OH)\cdot CO(OH)$ und Milchsäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO(OH)$, betrachten kann, unterscheidet sie sich von diesen Säuren doch wesentlich durch ihren zweibasischen Charakter. Deshalb entspricht auch das Verhalten ihrer amidartigen Abkömmlinge ganz demjenigen der Amide der Dicarbonsäuren. Man kennt ein Amid, eine Aminsäure und ein Imid, resp. deren Derivate.

$CO:NH$	$CO\cdot\frac{NH_2}{OH}$	$CO\cdot\frac{NH_2}{NH_2}$
Carbimid oder Cyansäure	Carbaminsäure	Carbamid oder Harnstoff.

Cyansäure, Cyanate und Isocyanate.

Das Oxydationsproduct des Cyankaliums beim Schmelzen an der Luft oder besser noch in Gegenwart von leicht reducirbaren Oxyden, wie Braunstein oder Mennige, ist cyansaures Kalium, CONK. Dasselbe bildet sich auch beim Einleiten von Chlorcyan oder Cyangas in Kalilauge. Die entsprechende Säure bezeichnet man als

Cyansäure oder Isocyansäure (Carbimid), $CONH = CO:NH$ (oder $CN\cdot OH$). Ist nur in einer Form bekannt, für die beide Formeln vorgeschlagen sind. Zur Darstellung wird die polymere Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ in einer Kohlendioxydatmosphäre erhitzt und die entweichende Flüssigkeit in einer Kältemischung condensirt. Hier sammelt sich ein stechend riechendes, flüchtiges Liquidum an, dass zu Thränen reizt und auf der Haut schmerzhafte Blasen zieht: die Cyansäure. Schon bei 0° wandelt dieselbe sich langsam in ein amorphes Polymeres, das Cyamelid, um; entfernt man die Kältemischung, dann erfolgt diese Umwandlung äusserst stürmisch. Beim Erhitzen gibt das Cyamelid $(CONH)_x$ wieder Cyansäure. In Eiswasser löst die Cyansäure sich auf; beim Erwärmen zerfällt diese Lösung: $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$.

Die gewöhnlichen cyansauren Salze, welche keine Isomerieen aufweisen, scheinen Isocyanate zu sein, da z. B. das Silbersalz mit Alkyljodiden Isocyansäureester $CO:N(C_nH_{2n+1})$ liefert, und entsprechen somit der Formel $CO:NM$. Sie sind für sich noch bei schwacher Rothglut beständig, zerfallen aber beim Erhitzen mit Wasser in Carbonate und NH_3.

Ammoniumisocyanat, $CO:N(NH_4)$. Krystallinisches Pulver, aus Cyansäuredämpfen und Ammoniak. Auch aus $2\,CO:NK + (NH_4)_2SO_4$. Die wässrige Lösung gibt in der Wärme rasch Harnstoff.

Kaliumisocyanat, gew. cyansaures Kali, CO : NK. Durch Schmelzen von CNK an der Luft, leichter mit Mennige. Oder man erhitzt 8 Th. scharf getrocknetes Ferrocyankalium mit 3 Th. CO_3K_2 und fügt unter Umrühren 15 Th. Mennige zu. Gegen Ende wird wieder stärker erhitzt und, nachdem das Blei sich abgesetzt hat, das geschmolzene Salz abdecantirt und das cyansaure Kali mit siedendem 90-procentigem Alkohol extrahirt. Vgl. B. **26**, 2442. Kaliumcyanat bildet quadratische Blättchen, die in 90-procentigem Alkohol nur mässig, in Wasser leicht löslich sind. Das Kalisalz dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen cyansauren Salze, von denen diejenigen der Schwermetalle in Wasser unlöslich sind. Leitet man trocknen HCl über das Kalisalz, so gibt es Carbaminsäurechlorid.

Silbercyanat, CO : NAg. Bildet einen weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser wenig, dagegen in Ammoniak leicht löslich ist.

Normale Cyansäureester (Cyanätholine).

Beim Einleiten von Chlorcyan in Kalilauge bildet sich gewöhnliches oder iso-cyansaures Kali. Leitet man jedoch das Chlorcyan in alkoholische Lösungen von Natriumalkoholaten, so entstehen Ester, die ihrem Verhalten nach als solche der normalen Cyansäure aufgefasst werden können, die sog. Cyanätholine:

$$CNCl + C_2H_5 \cdot O \cdot Na = CN \cdot O \cdot C_2H_5 + NaCl.$$

Diese wenig untersuchten Ester sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Cyansäureäthylester, $CN \cdot O \cdot C_2H_5$ ist ein in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel; $D_{15} = 1{\cdot}127$. Er wird durch Kochen mit Kalilauge in CO_2, NH_3 und Aethylalkohol zerlegt. Polymerisirt sich zu normalem Cyanursäuretriäthylester, $C_3N_3(OC_2H_5)_3$.

Isocyansäureester (Alkylcarbimide).

Destillirt man gewöhnliches cyansaures Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man die Isocyansäureester:

$$CO : NK + C_2H_5 \cdot SO_4K = CO : N \cdot C_2H_5 + SO_4K_2.$$

Durch Polymerisation bilden sich in diesem Falle als Nebenproducte die Isocyanursäureester. — Aus cyansaurem Silber und Alkyljodiden bilden sich Isocyansäureester bei niederer Temperatur:

$$CO : NAg + C_2H_5J = CO : N \cdot C_2H_5 + AgJ.$$

Von theoretischem Interesse ist die Oxydation der Isonitrile mit HgO zu Isocyansäureestern:

$$CN \cdot C_2H_5 + HgO = CO : N \cdot C_2H_5 + Hg.$$

Im Gegensatz zu den Cyanätholinen bilden die Isocyansäureester penetrant und unangenehm riechende Flüssigkeiten, die leicht flüchtig sind. In Isocyanursäureester, z. B. $C_3O_3(NC_2H_5)_3$, gehen sie beim Aufbewahren besonders dann über, wenn sie nicht ganz rein sind. Durch Kochen mit Kalilauge werden sie nicht wie die Cyanätholine zerlegt, liefern vielmehr, neben CO_2, primäre Aminbasen (vgl. S. 304):

$$CO : N \cdot C_2H_5 + 2\,KOH = CO(OK)_2 + H_2N \cdot C_2H_5.$$

Isocyansäuremethylester, $CO:N\cdot CH_3$; Sdp. 45°. KOH gibt Methylamin. Isocyansäureäthylester, $CO:N\cdot C_2H_5$; Sdp. 60°. Gibt mit KOH Aethylamin; Essigsäure gibt acetylirtes Aethylamin $C_2H_5NH(C_2H_3O)$; Essigsäureanhydrid spaltet; $(C_2H_3O)_2O + CO:N\cdot C_2H_5 = CO_2 + C_2H_5\cdot N(C_2H_3O)_2$ unter Bildung von tertiärem Säureamid: Natriumäthylat gibt tertiäres Amin: $CO:N\cdot C_2H_5 + 2C_2H_5\cdot ONa = N(C_2H_5)_3 + CO_3Na_2$. Mit NH_3 und Aminen entstehen substituirte Harnstoffe, z. B. $CO(NH_2)(NHC_2H_5)$; mit Wasser CO_2 und sym. disubstituirte Harnstoffe: $2\,CO:N\cdot C_2H_5 + H_2O = CO(C_2H_5NH)_2 + CO$; mit Alkoholen alkylirte Carbaminsäureester: $CO:N\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot OH = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH:C_2H_5$.

Isocyansäureisopropylester, $CO:N\cdot CH(CH_3)_2$; Sdp. 67°; Isobutylester, Sdp. 110°; Isoamylester, Sdp. 135°.

Der Cyansäure ähnlich ist der auch nur in einer Modification bekannte Rhodanwasserstoff $CN\cdot SH$ (s. d.), der gleichfalls nur eine Reihe von Salzen bildet, die Rhodanate, dagegen zwei Reihen von Estern, die Alkylrhodanide und die Senföle, welche sich zu einander ganz so verhalten, wie die Cyansäureester zu den Alkylcarbimiden.

Carbaminsäure.

Carbaminsäure, Amidoameisensäure, $NH_2\cdot CO\cdot OH$, ist nicht in freiem Zustande bekannt, sondern nur in Form ihrer krystallinischen und destillirbaren Ester, der sogenannten Urethane (wegen ihrer Verwandtschaft mit „urea", Harnstoff). Carbaminsaures Ammoniak, $NH_2\cdot CO\cdot ONH_4$, zerfliessliche Blättchen, entsteht durch den Zusammentritt von $2\,NH_3$ mit CO_2, selbst bei Gegenwart von Wasser, und ist daher auch im gewöhnlichen Ammoniumcarbonat enthalten. Es zerfällt bei 60° in $2\,NH_3$ und CO_2. Durch Wasseraufnahme geht es in neutrales kohlensaures Ammoniak über; erhitzt man es dagegen im Einschmelzrohr auf ca. 140°, dann bildet es unter Wasserabspaltung Harnstoff: $NH_2\cdot CO\cdot ONH_4 = NH_2\cdot CO\cdot NH_2 + H_2O$.

Carbaminsäureester oder Urethane entstehen in verschiedenartiger Weise: Aus Ammoniak und Chlorkohlensäureestern: $Cl\cdot CO\cdot OC_2H_5 + 2\,NH_3 = NH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 + NH_4Cl$; aus Ammoniak und Kohlensäureestern: $C_2H_5O\cdot CO\cdot OC_2H_5 + NH_3 = NH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 + C_2H_5\cdot OH$; beim Einleiten von Cyansäure in Alkohole (neben Allophansäureestern) $CO:NH + C_2H_5\cdot OH = NH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5$; ebenso aus Chlorcyan und Alkoholen: $CNCl + 2\,C_2H_5\cdot OH = NH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 + C_2H_5Cl$; Harnstoff geht beim Erhitzen mi Alkoholen in Carbaminsäureester über: $NH_2\cdot CO\cdot NH_2 + C_2H_5\cdot OH = NH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 + NH_3$. Umgekehrt erhält man aus Carbaminsäureestern durch Erhitzen mit Ammoniak Harnstoff: $NH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5 + NH_3 = NH_2\cdot CO\cdot NH_2 + C_2H_5\cdot OH$.

Methylurethan, $NH_2\cdot CO\cdot OCH_3$. Aus Chlorcyan und Holzgeist. Tafeln; Smp. 52°; Sdp. 177°. Aethylurethan, Urethan, $NH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5$, Tafeln. Smp. ca. 50°. Sdp. 184°. Propylurethan, $NH_2\cdot CO\cdot OC_3H_7$. Grosse Prismen. Smp. 53°. Sdp. 195°.

Zu Carbaminsäureestern, deren NH_2-gruppe alkylirt ist, gelangt man durch Einwirkung von Aminen (statt Ammoniak) auf Chlorkohlensäure- oder Kohlensäureester, sowie auch durch Erhitzen von Isocyansäureestern mit Alkoholen unter Druck auf 100°: $CO:N\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot OH = NH(C_2H_5)\cdot CO\cdot OC_2H_5$ (Aethylcarbaminsäureäthylester, flüssig; Sdp. 174—175°.).

Carbaminsäurechlorid oder **Harnstoffchlorid**, $Cl\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Darstellung leitet man trockenes Phosgengas bei 400° über Salmiak, wobei das Carbaminsäurechlorid (od. Amid der Chlorkohlensäure) als stechend riechende Substanz sich in der Vorlage ansammelt, die zu langen farblosen Nadeln, Smp. 50°, erstarrt. Sdp. 61—62°, unter Dissociation in CONH und ClH. Beim Aufbewahren verwandelt es sich in Cyamelid und ClH; Wasser spaltet sofort in CO_2 und NH_4Cl. Mit Aminen reagirt es heftig unter Bildung substituirter Harnstoffe. Mit Alkoholen erhält man Allophansäureester (s. u.).

Dem Harnstoffchlorid analoge Alkylharnstoffchloride entstehen aus Phosgen und Aminchlorhydraten: Methylharnstoffchlorid, $Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, Blättchen, Smp. ca. 90°, Sdp. 93—94° (unter Dissociation); Aethylharnstoffchlorid, Sdp. 92°; u. s. f.

Imidokohlensäure, $(NH)C(OH)_2$, ist nur in Form ihrer unbeständigen und nicht destillirbaren flüssigen Ester bekannt, welche durch Reduction vermittelst arsenigsauren Kalis aus den Estern der Chlorimidokohlensäure erhalten werden. Letztere, z. B.: $(NCl)C(OC_2H_5)_2$, entstehen aus Unterchlorigsäureestern und einer Lösung von CNK.

Harnstoff.

Harnstoff, Carbamid, $CON_2H_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Der Harnstoff wurde 1773 von Rouelle im Harn entdeckt, 1799 von Fourcroy und Vauquelin rein dargestellt und 1828 von Wöhler durch Umwandlung des isocyansauren Ammoniaks auf künstlichem Wege erhalten (vgl. S. 40). Er findet sich stets als Träger der Stickstoffabsonderung im Harn der Säugethiere, besonders dem der Fleischfresser; seine Menge hängt wesentlich von derjenigen des in der Nahrung aufgenommenen Eiweisses ab; sie beträgt beim Menschen täglich 20—30 *gr* und durchschnittlich 2 bis 3 Proc. vom Gewichte des ausgeschiedenen Harns. Der Harnstoff findet sich auch im Blute, Schweisse, Speichel; ferner in zahlreichen anderen thierischen Säften.

Die synthetische Bildung des Harnstoffs beim Eindampfen einer Lösung von Ammoniumisocyanat erklärt man durch intramoleculare Atomumlagerung: $CO : N \cdot NH_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

Harnstoff wird ferner künstlich erhalten durch Erhitzen von carbaminsaurem NH_3 auf 130—140°, aus Carbaminsäureestern mit Ammoniak:

$$NH \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O;$$

$$NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + NH_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot OH;$$

aus Cyanamid durch Wasseraufnahme, unter Einfluss verdünnter Säuren:

$$CN \cdot NH_2 + H_2O = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2;$$

aus Oxamid beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd:

$$NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2 + HgO = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + CO_2 + Hg;$$

aus Phosgengas, Chlorkohlensäure- oder Kohlensäureestern mit NH_3:

$$Cl \cdot CO \cdot Cl + 4NH_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + 2NH_4Cl.$$

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + 2NH_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + 2C_2H_5OH.$$

Zur Darstellung aus Harn wird Harn stark eingedampft und nach dem Erkalten und der Filtration unter Kühlung mit gewöhnlicher Salpetersäure versetzt; der nach einiger Zeit vollständig abgeschiedene salpetersaure Harnstoff wird abfiltrirt, ausgepresst, wieder in Wasser gelöst, die Lösung durch Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat entfärbt und nach dem Erwärmen mit Baryumcarbonat, behufs Neutralisation der NO_3H:

$$2CON_2H_4 \cdot HNO_3 + CO_3Ba = 2CON_2H_4 + Ba(NO_3)_2 + H_2O + CO_2,$$

zur Trockene eingedampft (zuletzt auf dem Wasserbad). Dem zerstossenen Trockenrückstand entzieht man den Harnstoff vermittelst erwärmten starken Alkohols, woraus er nach dem Erkalten oder Einengen leicht krystallisirt.

Aus Ammoniumisocyanat. Man schmilzt 1 Th. 95procentiges, grob zerstossenes CNK mit 4 Th. Bleioxyd in einer eisernen Schale vor den Gebläse, oder in einem hessischen Tiegel im Kohlenfeuer zusammen, fügt zu dem wässrigen Auszug der erkalteten Schmelze 1·2 Th. Ammoniumsulfat zu, erwärmt auf 60—80°, concentrirt hierauf bis zum Auskrystallisiren des meisten Kaliumsulfats und bringt die abdecantirte, den

Harnstoff enthaltende Mutterlauge auf dem Wasserbad zur Trockene. Dem Rückstand wird der Harnstoff mit heissem Alkohol entzogen.

Aus Diphenylcarbonat, $CO(O \cdot C_6H_5)_2$, erhält man leicht Harnstoff, indem man die auf dem Wasserbade erwärmte Substanz mit Ammoniakgas sättigt; man giesst in warmes Wasser, und trennt nach dem Erkalten die wässrige, harnstoffhaltige Lösung vom ausgeschiedenen Phenol.

Der Harnstoff krystallisirt in langen tetragonalen Prismen oder Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser (ca. 1 Th.), jedoch bedeutend weniger in kaltem Alkohol (ca. 5 Th.) lösen. In Aether und Chloroform ist er kaum löslich. Erhitzt schmilzt er bei 132° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, indem besonders Ammoniak, Biuret und Cyanursäure entstehen. Im stark luftverdünnten Raume gelingt übrigens die Sublimation des Harnstoffs. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie der Einwirkung von überhitztem Wasser erfolgt Zerlegung in CO_2 und NH_3 (1). Erhitzen mit Alkohol führt zu Carbaminsäureestern (s. o.). Natriumhypochlorit (oder -hypobromit) spaltet den Harnstoff in CO_2, N_2 und H_2O (2) und ebenso wirkt salpetrige Säure (3):

(1) $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = 2NH_3 + CO_2$.
(2) $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + 3NaOCl = CO_3Na_2 + NaCl + N_2 + H_2O + 2HCl$.
(3) $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + 2NO_2H = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$.

Der Harnstoff verbindet sich direct mit Säuren und verhält sich dabei als einsäurige Base, indem eine der beiden NH_2-gruppen durch die Nachbarschaft der elektronegativen CO-gruppe ihre salzbindende Fähigkeit verliert. Salpetersaurer Harnstoff, $CON_2H_4 \cdot HNO_3$, rhombische Tafeln oder Blättchen, in Wasser nur mässig, in verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich. Oxalsaurer Harnstoff, $2CON_2H_4 \cdot H_2C_2O_4$, monocline Tafeln, in Wasser wenig löslich. — Der Harnstoff vereinigt sich als Amid auch mit Basen. Quecksilberoxyd-Harnstoff, $CON_2H_4 \cdot 2HgO$, weisser, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag einer mit Kalilauge versetzten Harnstofflösung mit Quecksilbernitrat. — Weiter liefert der Harnstoff auch gut krystallisirende Doppelverbindungen mit manchen Salzen. Quecksilbernitrat fällt aus Harnstofflösungen je nach deren Concentration Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, z. B. $2CON_2H_4 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot HgO$, auf deren Bildung ein maassanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs in wässriger Lösung beruht. Harnstoff-Chlornatrium, $CON_2H_4 \cdot NaCl + H_2O$, zerfliessliche rhombische Säulen. Harnstoff-Silbernitrat, $CON_2H_4 \cdot AgNO_3$, grosse rhombische Säulen.

Zum qualitativen Nachweis des Harnstoffs benutzt man gewöhnlich die schwerlösliche Salpetersäureverbindung, die auf dem Platinblech ohne Hinterlassung eines Rückstandes verpufft und sich vermittelst Baryumcarbonat in Harnstoff umwandeln lässt. Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn fällt man nach Salzsäurezusatz zunächst mit Phosphorwolframsäure aus, neutralisirt mit Kalkhydrat und erhitzt nunmehr die Harnstoff enthaltende Flüssigkeit mit alkalischer Chlorbaryumlösung während 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 220°. Dabei verwandelt sich der Harnstoff im Ammoniumcarbonat, das mit dem Chlorbaryum Baryumcarbonat liefert. — Ueber die Bildung des Harnstoffs im Organismus sind verschiedene Ansichten geäussert worden; möglicherweise beruht dieselbe einfach auf einer Wasserabspaltung aus Ammoniumcarbonat.

Alkylirte Harnstoffe entstehen in ganz entsprechender Weise wie Harnstoff durch Umlagerung der Isocyanate der Aminbasen (1), oder durch Anlagerung von Ammoniak und Aminbasen an Isocyansäureester (2), z. B.:

(1) $CO:NH + NH_2 \cdot C_2H_5 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. (Aethylharnstoff.)
(2) $CO:N \cdot C_2H_5 + NH_2 \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$.
Symmetrischer Diäthylharnstoff.

Die disubstituirten Alkylharnstoffe sind in zwei isomeren Formen bekannt, da man ausser den symmetrischen noch „asymmetrische“ hat, wie z. B. $NH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$.

Während der Harnstoff selbst nicht flüchtig ist, nimmt bei seinen methylirten oder äthylirten Derivaten die Flüchtigkeit mit der Anzahl der eingeführten Alkyle zu, entgegen der Steigerung des Moleculargewichts; die tetraalkylirten Harnstoffe sind sogar flüssig.

Methylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, auch durch Oxydation von Caffeïn etc. Prismen. Smp. 102°. Dimethylharnstoff, 1. symm., $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Smp. 100°. Sdp. ca. 270°. 2. asymm., $NH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Smp. 180°. Trimethylharnstoff, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, Krystalle Smp. 75·5°. Sdp. 232·5°. Tetramethylharnstoff, $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Durch Einleiten von Phosgengas $COCl_2$ in eine Benzollösung von Dimethylamin $HN(CH_3)_2$. Flüssig. Sdp. 177·5°.

Aethylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Zerfliessliche Prismen, Smp. 92°. Diaethylharnstoff, 1. symm., $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Prismen. Smp. 112·5°. Sdp. 263° 2. asymm., $NH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Smp. 70·5° Triaethylharnstoff, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, Smp. 63°. Sdp. 235°. Tetraethylharnstoff, $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Im Wasser unlösliche Flüssigkeit. Sdp. 210°.

Allylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_3H_5$. Prismen. Smp. 85°. Diallylharnstoff, Sinapolin, $C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_3H_5$. Beim Kochen von Allylsenfoel $CS : N \cdot C_3H_5$, mit Barytwasser. Glänzende Blättchen, Smp. 100°.

Methylenharnstoff, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2}$. Formaldehyd vereinigt sich mit Harnstoff zu einer weissen, körnigen Verbindung. Aethylidenharnstoff, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH} \cdot CH_3$. Aus Acetaldehyd und Harnstoff, in alkoholischer Lösung. Nadeln vom Smp. 160°.

Aethylenharnstoff, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2}$. Durch 6-stündiges Erhitzen gleicher Molecüle Aethylendiamin und Aethylcarbonat auf 180°. In Wasser und heissem Alkohol leicht lösliche Nadeln. Smp. 131°. Trimethylenharnstoff, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$. Wie der vorige aus Trimethylendiamin und Aethylcarbonat. Feine weisse Nadeln. Smp. 260°. In kleinen Mengen destillirbar.

Harnstoffderivate der Fettsäuren.

Durch Einwirkung von Chloriden oder Anhydriden einbasischer Säuren vermag man nur ein Säureradical in den Harnstoff und die Alkylharnstoffe einzuführen; derart entsteht z. B. Acetylharnstoff:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + HCl.$$

Substituirte Harnstoffe mit einem Alkohol- und einem Säureradical erhält man auch durch Einwirkung von Br_2 auf 2 Mol. eines Säureamids in Gegenwart von Alkali. Das in erster Linie entstandene Bromamid (1) geht in Isocyansäureester über (2) und dieser condensirt sich schliesslich (3) mit dem zweiten Amidmolecül, z. B.:

(1) $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + HBr$;
(2) $CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + NaOH = CH_3 \cdot N \cdot CO + NaBr + H_2O$;
(3) $CH_3 \cdot N \cdot CO + CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$.

Höher acidylirte Harnstoffe entstehen aus $COCl_2$ mit Säureamiden:

$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + COCl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + HCl.$$

Während die alkylirten Harnstoffe noch einsäurige Basen sind, bilden die mit Säureradicalen substituirten Harnstoffe keine Salze mehr.

Formylharnstoff, $H \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Ameisensäurehydrat und Harnstoff. Durch Wasser zersetzliche Nadeln. Smp. 169°. Acetylharnstoff, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. In Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln. Smp. 214°. Chloracetylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Feine Nadeln, unter theilweiser Zersetzung sublimirend. Bromacetylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. Aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirend. Diacetylharnstoff, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Sublimirbar.

Methylacetylharnstoff, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Grosse monocline Prismen, Smp. 180°. Von derartigen höher substituirten Harnstoffen (B. **15**, 407, 752; **17**, 1409.) seien angeführt: Hexyloenanthylharnstoff, $C_6H_{13} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_{13}O$, perlmutterglänzende, in Wasser nicht, in Alkohol nur schwer lösliche Blätter. Smp. 97°. Heptylcaprylharnstoff, $C_7H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_{15}O$. Smp. 101°. Octylpelargylharnstoff, $C_8H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{17}O$. Smp. 97°. Septdecylstearylharnstoff, $C_{17}H_{35} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{18}H_{35}O$. Glänzende Blättchen. Smp. 112°.

Harnstoffderivate der Oxyfettsäuren.

Glycolylharnstoff, Hydantoïn, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2}$, ein fünfgliedriger geschlossener Ring, künstlich durch Erhitzen von Bromacetylharnstoff (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak auf 100°; ferner durch Einwirkung von conc. Jodwasserstoffsäure auf Allantoin oder Alloxansäure (s. u.). In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, Smp. 216°. Durch Kochen mit Barytwasser wird das Hydantoin unter Spaltung der in Folge der CO-gruppen wenig beständigen ringförmigen Kette in Hydantoïnsäure (Glycolursäure), $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, übergeführt; auch direct aus Glycocoll und Harnstoff unter NH_3-austritt; grosse rhombische Prismen, in Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich; gibt als einbasische Säure leicht lösliche Salze.

Beim Ersatz der Wasserstoffatome des Hydantoïns durch Alkyle gelangt man zu ebenfalls ringförmig geschlossenen Derivaten desselben, die je nach Eintritt der Alkylgruppe in das Hydantoïnmolecül als α-, β- oder γ-Derivate bezeichnet werden können.

α-Methylhydantoïn, Lactylharnstoff, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH} \cdot CH_3$, beim längeren Stehen von Aldehydammoniak mit isocyanathaltigem Cyankalium und Salzsäure, indem das zunächst entstandene Alanin sich mit Cyansäure condensirt:

$$CO:NH + CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 = \overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH} \cdot CH_3 + H_2O.$$

Wasser- und alkohollösliche Prismen; Smp. 140—145°. Kochen mit Barytwasser gibt Lactursäure, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, schwerlösliche Prismen; Smp. 155°.

α-Dimethylhydantoïn, (Acetonylharnstoff), $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2}$, durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemisch von isocyanathaltigem Cyankalium und Aceton. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, sublimirbare Prismen. Smp. 175°. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° zerfällt er in α-Amidoisobutter-Säure, CO_2 und NH_3.

β-Methylhydantoïn, $(CH_3)\overline{N \cdot CO \cdot NH \cdot CO} \cdot CH_2$, aus Kreatinin durch Erhitzen mit Barytwasser; synthetisch aus Methylglycocoll und Harnstoff. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln; Smp. 156°. Sublimirbar.

β-Aethylhydantoïn, $(C_2H_5)\overline{N \cdot CO \cdot NH \cdot CO} \cdot CH_2$, sublimirbare rhombische Säulen. Smp. ca. 100°. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerlöslich.

Harnstoffderivate der Kohlensäure.

Allophansäure, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot OH$, in freiem Zustande ebenso wenig bekannt, wie Kohlensäurehydrat oder Carbaminsäure; die Ester der Säure, Allophansäureester, entstehen:

1. Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in Alkohole:

$$CO:NH + C_2H_5 \cdot OH = NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2 \cdot H_5 \text{ (Carbaminsäureester)};$$
$$NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + CO:NH = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$$

2. Durch Condensation von Chlorkohlensäureestern mit Harnstoff:

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + Cl \cdot CO \cdot OC_2H_5 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl.$$

3. Bei Einwirkung von 2 Mol. Harnstoffchlorid auf 1 Mol. Alkohol:

$$NH_2 \cdot CO \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH = NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + ClH;$$
$$NH_2 \cdot CO \cdot Cl + NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + ClH.$$

Allophansäuremethylester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. In Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Smp. 208° unter Zerfall. Aethylester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ Nadeln; Smp. 191°. Octylester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_8H_{17}$, seidenglänzende Nadeln, Smp. 156°. Cetylester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot OC_{16}H_{33}$, glänzende Blättchen, Smp. 70°.— Mit Alkalien liefern diese Ester die leicht zersetzlichen allophansauren Salze.

Allophansäureamid, Biuret, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Entsteht namentlich beim Erhitzen von Harnstoff auf 150—170°: $2NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + NH_3$. Ferner durch mehrstündige Digestion von Allophansäureäthylester mit wässrigem Ammoniak im Einschmelzrohr bei 100°. Lange Nadeln, in ca. 2·3 Thl. siedenden Wassers, bei 0° in 80 Thl. W. löslich. Smp. 190° unter Zersetzung in Cyanursäure und Ammoniak. Biuret gibt mit Natronlauge und Kupfersulfat carmoisin- bis dunkelviolettrothe Färbungen (vgl. B. **29**, 299: R. 589.).

Carbonyldiharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Harnstoff und $COCl_2$ bei 100°. In kaltem Wasser nur wenig, in Alkohol fast unlösliches Krystallpulver. Erhitzen führt es glatt in Cyanursäure und Ammoniak über; ebenso Kochen mit Alkalien.

Harnstoffderivate der Dicarbonsäuren.

Dieselben sind grossentheils zuerst als Spaltungsproducte aus der Harnsäure erhalten worden. — Liebig und Wöhler, 1838. Viele dieser Substanzen bilden geschlossene fünfgliedrige Ringe.

Oxalylharnstoff oder **Parabansäure**, $NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO$, durch Oxydation der Harnsäure, resp. des zuerst entstandenen Alloxans (Mesoxalylharnstoffs, s. u.). Man trägt zur Darstellung in 6 Thl. Salpetersäure (1·3 spec. G.) bei 70° 1 Thl. Harnsäure portionenweise ein, verdampft zur Trockene, zuletzt im Wasserbad, und krystallisirt aus Wasser um. Oder aus Harnsäure mit Wasser und überschüssigem Brom. Synthetisch wird die Parabansäure u. a. durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Harnstoff und Oxalsäure $HO \cdot CO \cdot CO \cdot OH$ erhalten. Monocline Prismen, bei 8° in 21 Th. Wasser löslich; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zweibasische Säure, deren wenig beständige, meist saure Salze unter Wasseraufnahme leicht in solche der Oxalsäure übergehen.

Methylparabansäure, $(CH_3)\overline{N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO}$, durch Oxydation von α-Methylharnsäure, Theobromin, Caffeïn u. s. f. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen; Smp. 149·5°.

Dimethylparabansäure (Cholestrophan), $(CH_3)\overline{N \cdot CO \cdot N(CH)_3 \cdot CO \cdot CO}$, durch Oxydation von Caffeïn oder aus parabansaurem Silber $C_3O_3N_2Ag_2$ und $2CH_3J$. Rhombische Tafeln. Smp. 145·5°. Sdp. 277°.

Oxalursäure, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot OH$. Aus der Parabansäure entstehen bei Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme oxalursaure Salze; man löst z. B. das so erhaltene Ammoniaksalz in wenig warmem Wasser, fügt Salzsäure zu und kühlt rasch ab. Die Oxalursäure bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver. Kochen mit Alkalien oder Wasser spaltet in Harnstoff und Oxalsäure; Erhitzen mit $POCl_3$ auf 200° condensirt wieder zu Parabansäure. Die Salze der einbasischen Oxalursäure sind sämmtlich in kaltem Wasser schwer löslich. Aethylester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, auch direct aus Harnstoff und Chloroxalsäureester, $Cl \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, seidenglänzende Nadeln; Smp. 177° unter Zersetzung. Erhitzen mit alkohol. Ammoniak auf 120° führt den Ester in Oxaluramid (Oxalan), $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ über; in kaltem Wasser kaum lösliches Krystallpulver.

Malonylharnstoff, Barbitursäure, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO}$, das Ureïd der Malonsäure, aus Alloxantin und conc. Schwefelsäure bei 100°; synthetisch durch Condensation gleicher Gewichtstheile Harnstoff mit Malonsäure vermittelst $POCl_3$ bei 100°. Krystallisirt aus heissem Wasser in grossen rhombischen Prismen mit $2H_2O$; das Krystallwasser entweicht schon im Exsiccator. Durch Brom, die Nitro- und Isonitrosogruppe, sowie durch Metalle ersetzbar sind die zwei Wasserstoffatome der CH_2-gruppe; ebenso durch Alkyle. Man erhält so:

Dibrombarbitursäure, $C_4H_2Br_2N_2O_3$, aus Barbitursäure und verschiedenen ihrer Derivate; rhombische Blättchen oder Prismen; Kochen mit Wasser gibt Alloxan.

Isonitrosobarbitursäure, $C_4H_2(N \cdot OH)N_2O_3$, u. a. aus Barbitursäure und Kaliumnitrit. Glänzende Rhombenoctaeder ($+ H_2O$); zersetzt sich in höherer Temperatur. Bildet als einbasische Säure mit Metallen gefärbte Salze, z. B. $C_4H_2(N \cdot OK)N_2O_3 + H_2O$, tiefblaue Prismen.

Nitrobarbitursäure, Dilitursäure, $C_4H_3(NO_2)N_2O_3$, aus Barbitursäure und rauchender Salpetersäure; krystallisirt mit $3H_2O$ in quadratischen, an der Luft verwitternden Prismen. Dreibasische starke Säure, jedoch meist primäre Salze bildend.

Amidobarbitursäure (Uramil), $C_4H_3(NH_2)N_2O_3$, durch Reduction der beiden vorigen; aus Alloxantin beim Kochen mit Salmiak; aus Thionursäure durch Kochen mit verdünnten Säuren. Seidenglänzende, schwerlösliche Nadeln.

Thionursäure, $C_4H_2(NH_2)(SO_3H)$. Aus Alloxan und Ammoniumsulfit; Krystalle.

Tartronylharnstoff, Dialursäure, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO}$, das Ureïd der Tartronsäure, durch Reduction von Alloxan vermittelst Zink und Salzsäure etc.; aus Dibrombarbitursäure ebenso durch H_2S. Schwerlösliche Prismen, an der Luft unter Oxydation zu Alloxantin (s. u.) roth werdend. Starke Säure.

Mesoxalylharnstoff, Alloxan, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO}$, durch gemässigte Oxydation der Harnsäure in saurer Lösung entstehend (Brugnatelli 1817). Von Liebig und Wöhler genauer untersucht.

Zur Darstellung trägt man Harnsäure portionenweise in ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure (1·42 spec. G.) mit 8—10 Th. Wasser bei 60—70° ein, bis sich die frisch

zugesetzte Harnsäure nicht mehr löst; man kocht auf, filtrirt, und fällt aus dem Filtrat durch salzsäurehaltiges Zinnchlorür Alloxantin aus; letzteres wird abgesaugt, durch Verrühren zu einem Brei, mit einer Mischung von 2 Th. Salpetersäure 1·5 und 1 Th. Salpetersäure 1·42, und Stehenlassen wieder in Alloxan übergeführt, und dieses nach Trennung von der Salpetersäure schliesslich nochmals aus sehr wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Man kann die Harnsäure (1·5 Th.) auch mit Salzsäure (2 Th. vom spec. Gew. 1.19 und 2·5 Th. Wasser) und Kaliumchlorat (0·4 Th.) bei 30° oxydiren und das Alloxantin durch Einleiten von H_2S und gute Kühlung ausscheiden. Erwärmt man das gepulverte Alloxantin mit 1·5 Th. Wasser und gibt tropfenweise Salpetersäure zu, bis alles gelöst ist, dann scheidet sich aus dieser Lösung im Exsiccator das Alloxan ab.

Das Alloxan bildet leicht lösliche, wasserhelle trikline Prismen mit $4H_2O$, die unter Abgabe von $3H_2O$ leicht verwittern. Aus heissen Lösungen scheidet es sich mit $1H_2O$ in monoclinen Prismen ab. Die Lösung reagirt stark sauer, schmeckt adstringirend und färbt die Haut nach einiger Zeit roth; auf Zusatz von Eisenvitriol wird eine Alloxanlösung indigblau. Beim Aufbewahren (oder beim Kochen) zersetzt sie sich gleichfalls, während reines Alloxan keine Veränderung erleidet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht das Alloxan unter Abspaltung von CO (in Form von CO_2) in Oxalylharnstoff (Parabansäure) über:

$$\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO} + O = \overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO} + CO_2.$$

Reductionsmittel wandeln das Alloxan in der Kälte in Alloxantin, beim Erwärmen dagegen in Dialursäure (s. o.) um. Methylalloxan, $CH_3 \cdot \overline{N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO}$, entsteht durch Oxydation von α-Methylharnsäure, neben Harnstoff: wurde aber noch nicht für sich isolirt. Dimethylalloxan, $CH_3 \cdot \overline{N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot CO}$, durch Oxydation von Caffeïn mit Kaliumchlorat und Salzsäure, neben Methylharnstoff; krystallisirt mit H_2O in leicht löslichen, sechsseitigen Tafeln, die nur $1H_2O$ leicht abgeben, sodass es, wie auch das Alloxan selbst, die Gruppe $\cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot$ zu enthalten scheint.

Alloxansäure. $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot OH$. Alloxansaure Salze bilden sich aus dem Alloxan bei der Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien (wie Barytwasser) in der Kälte. Die freie Säure ist eine in Wasser leicht lösliche, aus triklinen Nadeln bestehende Masse; zweibasische Säure, indem sowohl der Wasserstoff der Carboxyl-, als auch derjenige der Imidogruppe durch Metalle ersetzbar ist. Baryumsalz. $C_4H_2N_2O_5Ba + 4H_2O$, durch Barytwasser aus einer warmen Alloxanlösung in feinen, schwerlöslichen Nadeln fällbar.

Während die Ureïde unter Wasseraufnahme leicht in Carbonsäuren mit offener Atomkette übergehen, condensiren sie sich unter günstigen Umständen auch zu verdoppelten Molecularcomplexen, den Diureïden; zu letzteren gehören namentlich Alloxantin, Hydurilsäure und Purpursäure.

Alloxantin. $C_8H_6N_4O_8 + 2H_2O$, ein Diureïd von der Formel:

$$\overline{CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO} \cdot \overline{C(OH) \cdot C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO} + 2H_2O.$$

Durch Reduction von Alloxan in der Kälte mittelst Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff; ferner durch directe Vereinigung von Alloxan mit Dialursäure in wässriger Lösung; auch direct aus Harnsäure mit warmer verdünnter Salpetersäure. Alloxantin krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen rhombischen Prismen, deren Lösung schwach sauer reagirt, mit Barytwasser einen violetten Niederschlag gibt und sich mit

Ammoniak (auch demjenigen der Luft) vorübergehend purpurroth färbt. Tetramethylalloxantin, $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, entsteht bei der Oxydation von Caffeïn mit Chlorwasser oder Salpetersäure; wie das Alloxantin bei der Oxydation leicht wieder Alloxan (s. d.) liefert, so erhält man aus dem Tetramethylalloxantin zunächst Dimethylalloxan, und bei weiterer Oxydation Dimethylparabansäure.

Hydurilsäure, $C_8H_6N_4O_6(+H_2O$ und $+2H_2O)$, rationelle Formel: $\overline{CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO}$. Durch mehrstündiges Erhitzen von krystallwasserhaltigem Alloxantin auf 170° entsteht das Ammoniaksalz; ebenso beim Kochen von Alloxantin mit verdünnter Schwefelsäure. Aus ihren Salzlösungen wird die Hydurilsäure durch Salzsäure in kleinen rhombischen Täfelchen mit $1H_2O$ ausgefällt; aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen vierseitigen Säulen mit $2H_2O$. Reductionsmittel wirken nicht auf die Hydurilsäure ein, Oxydantien je nach den Umständen in verschiedener Weise.

Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$, ist für sich nicht beständig, sondern zerfällt alsbald in Alloxan und Uramil. Umgekehrt entsteht das saure Ammoniumsalz der zweibasischen Purpursäure, das sogen. Murexid, $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$, beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung jener beiden Spaltungsproducte; ferner durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf ein Gemenge von Alloxan und Alloxantin — daher auch, wenn man die Lösung von Harnsäure in mässig concentrirter Salpetersäure eindampft und den Rückstand mit Ammoniak befeuchtet (Murexidprobe). Am bequemsten erhält man das Murexid durch Aufkochen einer ammoniakalischen Lösung von Uramil (4 Th.) mit Quecksilberoxyd (3 Th.) und heisse Filtration, beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Murexid in granatrothen Prismen mit grünem Oberflächenreflex. Das Murexid diente früher als geschätzter Farbstoff.

Harnstoffderivate mit Aldehyd- und Ketonsäuren.

Glyoxalylharnstoff, Allantursäure, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH} \cdot OH$, das Ureïd der Glyoxylsäure, durch Oxydation von Hydantoïn, sowie aus Allantoïn (s. u.) beim Kochen mit Salpetersäure oder Bleisuperoxyd. Gummiartige, zerfliessliche einbasische Säure.

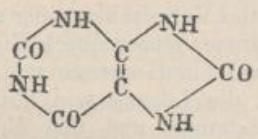
Allantoïn, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot NH \cdot CO} \cdot NH_2$, Diureïd der Glyoxylsäure, aufgefunden u. a. in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe, in jungen Sprossen von Platanen und Acer-Arten etc. Künstlich durch Oxydation der Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd oder vermittelst alkalischer Permanganatlösung; durch Erhitzen von Glyoxylsäure mit 2 Th. Harnstoff auf 100°. Monocline Prismen, bei 20° in 120 Thl. Wasser mit neutraler Reaction löslich. Wird von Alkalien unter Salzbildung aufgenommen; ebenso entsteht z. B. mit ammoniakalischer Silberlösung, als amorpher weisser Niederschlag die Verbindung $C_4O_3N_4H_5Ag$.

Pyruvil, (Methylallantoïn), $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Diureïd der Brenztraubensäure, beim Erhitzen derselben mit 2 Th. Harnstoff auf 100°. Rhombische Tafeln, schwerlöslich in kaltem Wasser.

Methyluracyl, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH} : \overline{C \cdot CH_3}$; aus Harnstoff und Acetessigester, unter successiver Abspaltung von H_2O und $C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln, sich gegen 280° zersetzend. Concentrirte Salpetersäure nitrirt und oxydirt zugleich die CH_3-gruppe; es entsteht so Nitrouracylcarbonsäure, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(NO_2)} : \overline{C \cdot CO_2H}$, die beim Erhitzen ihres sauren Kaliumsalzes auf 130° Nitrouracyl, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(NO_2)} : CH$, in freiem Zustande goldgelbe, schwerlösliche Nadeln, liefert; aus letzterem erhält man durch Zinn und Salzsäure Amidouracyl, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(NH_2)} : CH$, Nädelchen, in Wasser schwer, in Säuren und Alkalien leicht löslich; neben dem Amidouracyl entsteht noch Oxyuracyl oder Isobarbitursäure, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)} : CH$, die durch Bromwasser zu Isodialursäure, $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH) \cdot C(OH)}$ oxydirt wird. Beim Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure erhält man aus Isodialursäure auf synthetischem Wege Harnsäure (s. u.) (B. **21**, 999).

Diureïde der Trioxyacrylsäure.
Harnsäuregruppe.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3 = \overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C} : \overline{C \cdot NH \cdot CO \cdot NH}$, oder



Die Harnsäure wurde 1776 von Scheele und fast gleichzeitig von Bergman in Blasensteinen aufgefunden; ihre Zusammensetzung stellte Liebig 1835 fest und untersuchte sie darauf gemeinsam mit Wöhler genauer (1838). Zahlreiche Derivate der Harnsäure wurden auch durch die Untersuchungen von Schlieper und von Baeyer (1864) bekannt. Die jetzt allgemein angenommene Constitutionsformel (s. o.) der Harnsäure, wonach dieselbe als das Diureïd der Trioxyacrylsäure erscheint, wurde von Medicus aufgestellt und durch Versuche von Fischer sehr wahrscheinlich gemacht; im Einklang mit dieser Formel stehen auch die Synthesen von Horbaczewski und von Behrend (1888).

Synthetisch wurde die Harnsäure zuerst durch Zusammenschmelzen von Glycocoll mit 10 Th. Harnstoff, bei schliesslich 200—230° erhalten; sodann durch Erhitzen von Trichlormilchsäureamid, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, mit 10 Th. Harnstoff, bis zum Festwerden der geschmolzenen Masse; ferner durch Erwärmen von 1 Thl. Isodialursäure (s. oben) mit 1 Thl. Harnstoff und 6 Thl. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Eingiessen der Lösung in Wasser.

Wenn man Harnstoff und Malonsäure zu Barbitursäure condensirt, die Isonitrosoverbindung der letzteren darstellt und reducirt, bekommt man das Uramil $\overline{NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2)} \cdot CO$ (S. 333). Nachdem schon Liebig und Wöhler die Synthese der Harnsäure aus Uramil und Cyansäure versucht hatten, gelang es Schlieper und von Baeyer, aus Uramil und Kaliumcyanat die um H_2O reichere Pseudoharnsäure $\overline{CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}$ zu gewinnen; aber erst 1895 zeigte E. Fischer (B. 28, 2473), dass die letztere unter

dem wasserentziehenden Einfluss der schmelzenden Oxalsäure in Harnsäure übergeht — eine Synthese, die namentlich auch für den Aufbau der methylirten Harnsäuren und des Caffeïns (s. u.) von Bedeutung geworden ist.

Die Harnsäure gehört zu den stickstoffhaltigen Endproducten des thierischen Stoffwechsels, tritt aber bei dem Menschen (dessen Harn täglich etwa 0·5 *gr* der Säure liefert) und fleischfressenden Säugethieren neben dem Harnstoff sehr zurück. Die Entstehung von Blasensteinen und Gelenkconcretionen aus Harnsäure ist die Folge pathologischer Zustände. Den wesentlichen Träger der Stickstoffausscheidung bildet die Harnsäure dagegen für die Vögel, Reptilien und manche wirbellosen Thiere. Sie ist daher ein Hauptbestandtheil des Guano sowie der getrockneten Schlangenexcremente, die häufig ausschliesslich aus der Säure oder ihrem Ammoniaksalz bestehen.

Zur Gewinnung der Harnsäure kocht man Schlangenexcremente mit verdünnter Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung, filtrirt heiss und giesst in Salzsäure; zur Reinigung eines gefärbten Materials kann man zunächst Kohlendioxyd in die Lösung des harnsauren Kalis einleiten, wodurch saures harnsaures Kali ausfällt, das man wiederum in Kalilauge löst und nun erst mit Säure vermischt. — Aus Guano zieht man zunächst die darin enthaltenen Phosphate mit Salzsäure aus, löst den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure und giesst in Wasser, worauf die Harnsäure ausfällt, die wie vorstehend gereinigt wird. — Beim Ausziehen des Guanos mit verdünnter Boraxlösung bleiben die Verunreinigungen noch besser zurück.

Aus ihren Salzen wird die Harnsäure als weisses, glänzendes Krystallpulver in feinen Schuppen ausgefällt, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln oder Prismen erscheinen. Sie ist geruch- und geschmacklos, löst sich erst in ca. 1800 Thl. siedenden Wassers und in 14000—15000 Th. Wasser von 20°; in verdünnter Salzsäure oder salzhaltigem Wasser ist sie bedeutend leichter löslich; von Alkohol und Aether wird sie gar nicht aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter Bildung krystallisirbarer Verbindungen, um sich auf Wasserzusatz wieder unverändert abzuscheiden. Dampft man Harnsäure mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne, so hinterbleibt ein schwach rother Rückstand, der beim Befeuchten mit Ammoniak das intensiv purpurrothe Murexid (S. 335) gibt. Beim Erhitzen schmilzt die Harnsäure nicht, sondern zerfällt in Blausäure, Cyanammonium, Ammoniumcarbonat, Harnstoff und Cyanursäure. Die zahlreichen Spaltungsproducte der Harnsäure, namentlich Alloxan, Parabansäure und Allantoïn, sind als Harnstoffderivate mehrwerthiger Säuren aufzufassen; ihre Entstehung erklärt sich aus der obenstehenden Constitutionsformel der Harnsäure in befriedigender Weise.

Die Harnsäure erscheint Basen gegenüber als eine schwache zweibasische Säure, die indessen vorzugsweise saure Salze liefert. Das neutrale Kaliumsalz, $C_5H_2N_4O_3K_2$ ist in 45 Thl. kalten Wassers mit alkalischer Reaction löslich und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in feinen Nadeln. Das saure Kaliumsalz. $C_5H_3N_4O_3K$, fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung des vorigen zunächst amorph, dann körnig aus und braucht 800 Th. kalten, 80 Th. heissen Wassers zur Lösung. Die Natrium- und Ammoniumsalze sind noch schwerer löslich; das saure Lithiumsalz braucht dagegen bei 39° nur 116 Th. Wasser, bei 20° 370 Th. Wasser zur Lösung.

Man kennt isomere Monomethylharnsäuren, $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$, deren eine (α-) bei der Oxydation in saurer Lösung Methylalloxan und Harnstoff liefert, während eine andere (β-) durch Salpetersäure in Alloxan und Methylharnstoff übergeführt wird. Hieraus kann man schliessen, dass die beiden Harnstoffreste in der Harnsäure mit der aus drei Atomen bestehenden Kohlenstoffgruppe nicht gleichartig verbunden sind.

Ueber eine γ-Monomethylharnsäure s. B. **28**, 2492. Bekannt sind ferner vier isomere Dimethylharnsäuren, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$, die noch als schwache zweibasische Säuren auftreten: α-, aus basisch harnsaurem Blei und Methyljodid; die oxydirende Spaltung ergibt Vertheilung der Methyle auf die beiden Ringe. β-, aus Diäthoxydimethylpurin und Vitriolöl; die beiden Methyle stehen im fünfgliedrigen Ring. γ-Dimethylharnsäure, $\overline{N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C:C\cdot NH\cdot CO\cdot NH}$, feine Nädelchen, Smp. ca. 320° (u. Zers.); beide Methyle im sechsgliedrigen Ring, wurde synthetisch erhalten: Dimethylharnstoff und Malonsäure condensiren sich zu Dimethylbarbitursäure

$$\overline{CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2}:$$

und diese lässt sich leicht in Dimethylpseudoharnsäure, $CO\cdot(N[CH_3]\cdot CO)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ überführen, aus der man durch wasserentziehende Schmelze mit Oxalsäure die γ-Dimethylharnsäure (das Ausgangsmaterial der Caffeïnsynthese, s. d.) bekommt (B. **27**, 3088; **28**, 2476). δ-Dimethylharnsäure, $\overline{NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C:C\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)}$, aus Bromtheobromin mit Normalkalilauge (B. **28**, 2482.). Die β-, wie die δ-Dimethylharnsäure liefern bei der Methylirung dieselbe Trimethylharnsäure, $\overline{NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C:C\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)}$, deren Constitution aus ihren beiden Bildungsweisen hervorgeht; feine Nädelchen, bei 345° unter Bräunung schmelzend. Eine isomere Trimethylharnsäure ist identisch mit dem aus Caffeïn leicht darstellbaren, ebenfalls bei ca. 345° unter Zers. schmelzenden sog. Hydroxycaffeïn; synthetisch wird diese Trimethylharnsäure aus Dimethylalloxan, durch die Trimethylpseudoharnsäure

$$\overline{CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2}$$

unter Wasserabspaltung und Ringschliessung gewonnen; endlich entsteht dieselbe Trimethylharnsäure durch directe Methylirung der Harnsäure; sie hat der Synthese entsprechend die Formel $\overline{N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C:C\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)}$, wonach sich die von Medicus vorgeschlagene Caffeïnformel als richtig erweist — E. Fischer 1896.

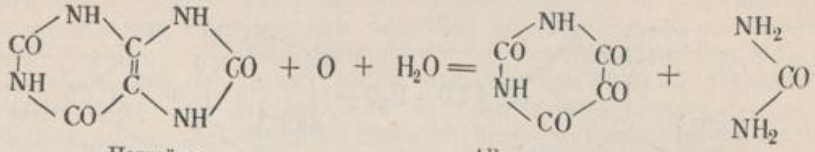
Durch fortgesetzte Methylirung erhält man aus den vorstehenden Säuren schliesslich die Tetramethylharnsäure,

$$CO\cdot\overline{N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C:C\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)},$$

Smp. 218°, unzersetzt destillirbar.

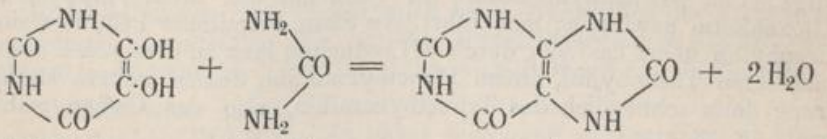
Die Tetramethylharnsäure liefert mit rauchender Salzsäure bei 170° Methylamin, und kein Ammoniak, wonach sie allen Stickstoff in der Form: $N\cdot CH_3$ enthalten muss; nimmt man an, dass bei der Methyli-

rung der Harnsäure (B. 17, 1776) keine Umlagerung erfolgt, so sind hiernach auch in letzterer vier : NH-gruppen anzunehmen. Combinirt man dieses Resultat mit der Spaltung der Harnsäure in Alloxan und Harnstoff, sowie mit dem Zerfall der α- und β-Monomethylharnsäure (s. o.) so gelangt man zu der oben angegebenen Constitutionsformel der Harnsäure:



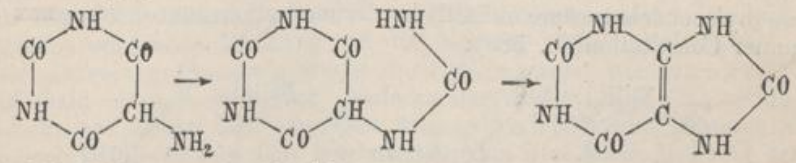
Harnsäure — Alloxan — Harnstoff

Diese Constitutionsformel der Harnsäure findet eine Bestätigung in den oben angegebenen Synthesen aus Trichlormilchsäureamid und Harnstoff, oder Isodialursäure und Harnstoff; man hat z. B.:



Isodialursäure — Harnstoff — Harnsäure

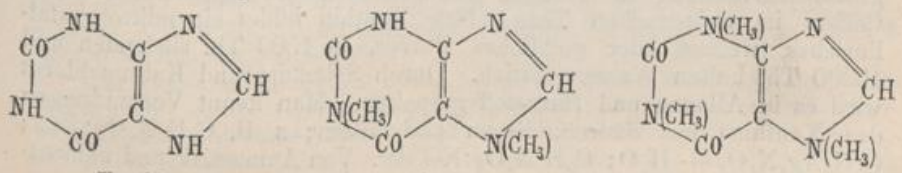
Gleich instructiv für die Constitution der Harnsäure, wie werthvoll auch für den Aufbau der methylirten Harnsäuren und dadurch des Theophyllins und Caffeïns ist auch die Ringschliessung der Pseudoharnsäure (aus Uramil), ebenso wie das analoge Verhalten von deren methylirten Abkömmlingen, z. B.:



Amidobarbitursäure — Pseudoharnsäure — Harnsäure

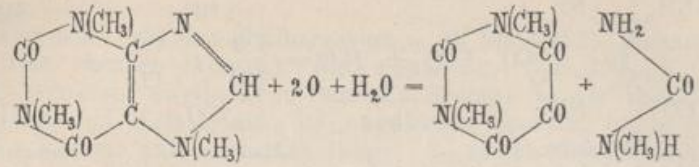
Xanthingruppe.

Hierher gehören Substanzen, die theils als stickstoffhaltige Endproducte des thierischen Stoffwechsels, theils als Pflanzenstoffe von Interesse sind. In ihrer Zusammensetzung und durch ihre Spaltungsproducte der Harnsäure sehr nahestehend, besitzen einige dieser Körper wahrscheinlich folgende Constitution:



Xanthin — Theobromin = Dimethylxanthin. — Caffeïn oder Theïn = Trimethylxanthin.

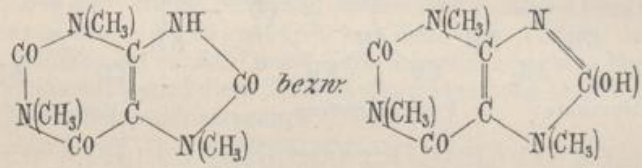
Von Bedeutung für die Aufstellung dieser Formeln ist, dass sich Theobromin und Caffeïn durch Methylirung des Xanthins künstlich darstellen lassen, und dass das Caffeïn bei vorsichtiger Oxydation durch Salzsäure und chlorsaures Kali zunächst in Dimethylalloxan und Methylharnstoff zerfällt:



Caffeïn — Dimethylalloxan — Methylharnstoff

Synthetisch lässt sich das Caffeïn aus der von E. Fischer aufgebauten γ-Dimethylharnsäure (S. 388), mit den $N(CH_3)$-gruppen im Alloxankern, gewinnen: man führt jene Säure vermittelst PCl_5 in Chlortheophyllin über, das sich durch JH reduciren lässt zu dem von Kossel entdeckten Theophyllin, einem Dimethylxanthin, dessen weitere Methylirung dann schliesslich das Trimethylxanthin, also das Caffeïn selbst, ergibt (B. 28, 3135.).

Der nahe Zusammenhang beider Gruppen folgt ferner daraus, dass das Bromtheobromin mit Normalalkalilauge in δ-Dimethylharnsäure übergeht (B. 28, 2482); während man vom Bromcaffeïn $C_8H_9BrN_4O_2$ bei Ersatz des Bromatoms durch eine Hydroxylgruppe zum sog. Hydroxycaffeïn $C_8H_{10}N_4O_3$ gelangt, das nichts anderes ist als eine, sowohl durch directe Methylirung der Harnsäure, sowie synthetisch aus Dimethylalloxan resp. Trimethylpseudoharnsäure erhältliche Trimethylharnsäure von ganz bestimmter Constitution (S. 388):



Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$. Wurde 1817 von Marcet in eigenthümlichen Harnsteinen entdeckt und nach dem gelben Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure benannt. In kleiner Menge findet es sich als normaler Bestandtheil des menschlichen Harns, sowie im Blut und in mehreren Organen, auch von Thieren. Da das Xanthin ein Spaltungsproduct der weit verbreiteten Nucleïne ist, so besitzt es gleichfalls eine grosse Verbreitung in Thieren und Pflanzen. Es begleitet ferner das Caffeïn im chinesischen Thee. Das Xanthin bildet ein mikrokrystallinisches, weisses oder gelbliches Pulver, in 1500 Th. siedenden und 15000 Th. kalten Wassers löslich. Durch Salzsäure und Kaliumchlorat wird es in Alloxan und Harnstoff gespalten. Man kennt Verbindungen des Xanthins mit Säuren, Basen und Salzen; z. B. $C_5H_4N_4O_2 \cdot HCl$; $C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$; $C_5H_4N_4O_2 \cdot NO_3Ag$. Von Ammoniak und namentlich von Kalilauge wird das Xanthin leicht gelöst.

Hypoxanthin, Sarkin, $C_5H_4N_4O$, entsteht bei der Spaltung der Nucleïne neben dem Xanthin, und kommt daher fast immer in Gemeinschaft mit letzterem vor. Mikroskopische Nädelchen, die in 80 Th. siedenden, in 300 Th. kalten Wassers löslich sind.

Theobromin, Dimethylxanthin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$. Wurde 1841 von Woskresensky in den Cacaobohnen (Samen von Theobroma Cacao) entdeckt, und lässt sich künstlich aus Xanthinblei und Methyljodid gewinnen. Es bildet ein glänzendes Krystallpulver von bitterem Geschmack, das sich in ca. 150 Th. siedenden und 1600 Th. kalten (17°) Wassers löst; von Alkohol wird es noch weniger aufgenommen; in Alkalien ist es leicht löslich. Beim Erhitzen sublimirt es gegen 300° unzersetzt. Seine Verbindungen mit stärkeren Säuren wie zum Beispiel $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$, krystallisiren gut, werden jedoch durch viel Wasser oder Alkohol mehr oder weniger zersetzt. Theobrominsilber, $C_5H(CH_3)_2N_4O_2Ag + 1\,^1/_2H_2O$, wird durch Silbernitrat aus der ammoniakalischen Lösung des Theobromins beim Wegkochen des Ammoniaks krystallinisch ausgefällt. Ein isomeres Dimethylxanthin ist das im Theeextract nachgewiesene Theophyllin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ (B. 21, 2164).

Caffeïn oder **Theïn,** Methyltheobromin oder Trimethylxanthin, $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$. In naher Beziehung zu dem Xanthin, einem geringen aber constanten Bestandtheile aller Gewebe des menschlichen Körpers, steht das Caffeïn (Coffeïn) oder Theïn, der wichtigste wirksame Bestandtheil des Kaffees (ca. 0·5 Proc. der Bohnen) und des Thees (2—4 Proc. der Blätter), sowie einiger anderer Pflanzen (Colanuss—Centralafrika, Buschthee—Südafrika, Paraguaythee—Südamerika, Apalachenthee—Nordamerika etc.); in allen diesen Vorkommnissen hat der Mensch den Bitterstoff ausfindig gemacht, um ihn als Genussmittel zu benutzen, das eine anregende Wirkung auf die Nerven- und Herzthätigkeit ausübt. In reinem Zustande wurde das Caffeïn zuerst von Runge (1820) und bald darauf auch von Anderen dargestellt; man fällt zu diesem Zwecke am besten den wässrigen Auszug des Thees oder Theestaubs mit Bleiessig, entfernt aus dem Niederschlag das Blei durch H_2S und dampft zur Krystallisation ein. — Das Caffeïn ist ein häufiger Begleiter des Theobromins (oder umgekehrt) und lässt sich künstlich aus Theobrominsilber (s. o.) und Methyljodid erhalten (Strecker 1861.). Synthese s. o.

Caffeïn krystallisirt aus Wasser mit H_2O in langen, biegsamen Nadeln, die an der Luft verwittern und das Krystallwasser im Exsiccator allmählich, bei 100° rasch verlieren. Es verflüchtigt sich schon gegen 150° und schmilzt bei 234—235°. Bei 16° löst es sich in 74 Th., bei 65° in ca. 2 Th. Wasser; von anderen Lösungsmitteln wird es weniger leicht aufgenommen. Der Geschmack des Caffeïns ist schwach bitter; nach dem Genuss lässt es sich erst dann im Harn nachweisen, wenn grössere Dosen als 0·5 *gr* eingeführt werden, die besonders auf kleinere Thiere tödlich wirken können.

Das Caffeïn reagirt neutral, bildet jedoch mit Säuren Salze, die schon durch Wasser zerlegt werden, wie z. B. $C_5H(CH_3)_3N_4O_2 \cdot HCl + 2H_2O$, grosse monokline Krystalle. In kalter Natronlauge löst es sich unter Aufnahme von H_2O zu Caffeïdincarbonsäure $C_5H_3(CH_3)_3N_4O_3$, eine starke, in Wasser leicht lösliche Säure, nicht unzersetzt schmelzbar und beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von CO_2 in

Caffeïdin, $C_4H_3(CH_3)_3N_4O$, eine flüssige, aber nicht destillirbare starke Base (B. 24, R. 80.) übergehend. — Dasjenige Wasserstoffatom des Caffeïns, welches eine besondere Stellung einnimmt, ist leicht durch Cl, Br, NH_2, OH ersetzbar; im letzteren Falle gelangt man zu einer Trimethylharnsäure (s. o.). Zahlreiche entferntere Derivate des Caffeïns sind dargestellt worden.

Guanin, $C_5H_4N_4O \cdot NH$, ein Imidoxanthin, durch salpetrige Säure in Xanthin übergehend und bei der Spaltung Guanidin $(HN):C(NH_2)_2$ liefernd, wurde 1844 von Unger im Guano aufgefunden; ebenso später als häufiger Begleiter des Xanthins und Hypoxanthins in den Geweben beobachtet. Amorphes Pulver, in Wasser unlöslich, in überschüssigem concentrirten Ammoniak löslich und daraus beim Verdunsten in kleinen rhombischen Krystallen sich abscheidend. Mit Säuren, Basen und Salzen gibt es gut definirte Verbindungen, z. B. $C_5H_5N_5O \cdot 2HCl$, unbeständig; $C_5H_5N_5O \cdot HCl + H_2O$, feine Nadeln, aus heisser Salzsäure.

Adenin, $C_5H_5N_5 + 3H_2O$, verhält sich zum Hypoxanthin, wie das Guanin zum Xanthin (Kossel 1885). Carnin, $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$, im Fleischextract (Weidel 1871).

Amidosäuren $C_nH_{2n}(NH_2) \cdot CO \cdot OH$.

Wird in den Oxyfettsäuren statt des Hydroxyls der Carboxylgruppe, wie es in den Amiden (s. o.) der Fall ist, das alkoholische Hydroxyl durch den Amidrest ersetzt, dann gelangt man zu den nicht unwichtigen Amidofettsäuren, wie Glycocoll (Amidoessigsäure), $CH_2(NH_2) \cdot CO_2H$, Alanin (Amidopropionsäure), $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, u. s. f. Diese Amidosäuren enthalten neben einander eine stark basische und eine stark saure Gruppe und reagiren deshalb neutral, verbinden sich aber sowohl mit Basen, wie mit Säuren, oder auch mit Salzen. Durch Alkohol- oder Säureradicale sind sowohl die Wasserstoffatome der NH_2-gruppe, als dasjenige der CO_2-gruppe vertretbar. Wie die Amine, z. B. Aethylamin $CH_3 \cdot CH_2(NH_2)$, von den Amiden, z. B. Acetamid $CH_3 \cdot CO(NH_2)$, sich durch ihre grössere Beständigkeit unterscheiden, so werden auch die Amido- oder Aminsäuren, $C_nH_{2n}(NH_2) \cdot CO_2H$, durch Kochen mit Alkalien, im Gegensatz zu den isomeren leicht verseifbaren Säureamiden $C_nH_{2n}(OH) \cdot CO_2 \cdot NH_2$, nicht zerlegt; erst beim Schmelzen mit Kalihydrat gehen sie in fettsaure Salze und Ammoniak oder Amine über. Salpetrige Säure wandelt dagegen die Amidosäuren mit Leichtigkeit in Oxysäuren um:

$$CH_2(NH_2) \cdot CO_2H + NO_2H = CH_2(OH) \cdot CO_2H + N_2 + H_2O.$$

Ein besonderes Interesse erlangen manche Amidosäuren dadurch, dass sie sich vermittelst mehr oder weniger weitgehender Spaltungsprocesse aus thierischen Substanzen gewinnen lassen, die im Organismus eine bemerkenswerthe Rolle spielen. Vor allen ist hier die Bildung von Amidosäuren dieser und ähnlicher Reihen beim Erhitzen von Eiweissstoffen mit Salzsäure oder Barytwasser zu erwähnen.

Verschiedene einfache Reactionen gestatten die künstliche Darstellung der Amidosäuren, krystallinischer, in Wasser leicht löslicher Substanzen von süssem Geschmack.

1. Einwirkung von Ammoniak auf monohalogensubstituirte Fettsäuren resp. deren Ester:

$$CH_2Cl \cdot CO_2H + 3NH_3 = CH_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot NH_4 + NH_4Cl.$$

Verwendet man an Stelle des Ammoniaks Aminbasen, so entstehen alkylirte Amidosäuren.

2. Man erhitzt Aldehydammoniake mit Blausäure und Salzsäure:

1. $CH_3 \cdot CH(NH_2)(OH) + HCN = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CN + H_2O$;
2. $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CN + 2H_2O = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H + NH_3$.

3. Man behandelt Cyanfettsäuren (S. 303) mit Zink und ClH oder JH:

$$CN \cdot CO \cdot O \cdot CH_3 + 2H_2 = CH_2(NH_2) \cdot CO \cdot OCH_3.$$

Ebenso werden Nitroso- und Nitrosäuren durch Zinn u. ClH reducirt.

4. Ammoniak lagert sich bei 100° direct an ungesättigte Säuren an:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H} + 2NH_3 = \underset{\beta\text{-amidobuttersaures Ammoniak.}}{CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4}.$$

Umgekehrt wird durch erschöpfende Methylirung (die NH_2-gruppe $+ H =) NH_3$ abgespalten, indem die Amidosäuren in ungesättigte Säuren übergehen (B. **21**, R. 86).

Amidoameisensäure, $NH_2 \cdot COOH$, ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form ihrer Ester bekannt; gewöhnlich fasst man diese letzteren als Ester der „Carbaminsäure", d. h. eines Monamids der Kohlensäure auf (S. 327.).

Glycocoll, (Leimsüss, Amidoessigsäure), $CH_2(NH_2) \cdot CO_2H$. Wurde 1820 von Braconnot durch Kochen von Leim mit Schwefelsäure dargestellt, und später auch aus Hippursäure, sowie aus Glycocholsäure durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen. Synthetisch kann man es aus Chlor- oder Bromessigsäure und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat gewinnen; ferner durch Reduction von Cyanameisensäureester in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure; oder durch Einleiten von Cyangas in erhitzten Jodwasserstoff:

$$CN \cdot CN + 2H_2O + 5JH = CH_2(NH_2) \cdot CO_2H + JNH_4 + 4J.$$

Aus Amidomalonsäure, $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, beim Erhitzen, unter Abspaltung von CO_2.

Zur Darstellung kocht man 1 Thl. Hippursäure aus Pferdeharn (Benzoylglycocoll, $CH_2(NH \cdot C_7H_5O) \cdot CO_2H$) mit 4 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 2 Wasser) etwa 12 Stunden am Rückflusskühler, entfernt nach dem Erkalten die Benzoesäure durch Filtration und Ausschütteln mit Aether, neutralisirt die verdünnte Lösung genau mit Baryumcarbonat, und dampft bis zur beginnenden Krystallisation des Glycocolls ein.

Das Glycocoll bildet grosse farblose monokline Krystalle, die nach vorausgegangener Bräunung bei 232–236° unter Gasentwickelung schmelzen. Löst sich in 4 Th. Wasser, in Alkohol und Aether nicht.

In wässriger Lösung vereinigt sich Glycocoll besonders mit den Oxyden der Schwermetalle zu Salzen $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2M$. Bleisalz, $(C_2H_4NO_2)_2Pb + H_2O$; farblose Prismen. Kupfersalz, $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$; blaue Nadeln. Silbersalz, $(C_2H_4NO_2)_2Ag$; durchsichtige Krystalle, lichtempfindlich. Auch die Verbindungen des Glycocolls mit Säuren krystallisiren: $C_2H_5NO_2 \cdot HCl$, zerfliessliche rhombische Säulen; $C_2H_5NO_2 \cdot HNO_3$, monocline Tafeln oder Prismen, Smp. 145°; auch saure Salze sind bekannt, wie z. B. $(C_2H_5NO_2)_2 \cdot HCl$; $(C_2H_5NO_2)_2 \cdot HNO_3$. Verbindungen mit Salzen sind gleichfalls mehrfach dargestellt, z. B. $C_2H_5NO_2 \cdot AgNO_3$. Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung von Glycocoll gibt zunächst: $CH_2(NH_2 \cdot HCl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, in bei 144° schmelzenden Nadeln, deren Lösung in Aether durch Schütteln mit 1 Mol. Ag_2O den Aethylester liefert, $CH_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, höchst unbeständiges Oel vom Sdp. 149°. Beim Eindampfen oder mehrtägigen Stehen mit dem vierfachen Volum Wasser oder theilweise schon für sich geht der Aethylester unter Alkoholabspaltung und Condensation zweier Molecüle in

das Glycocollanhydrid, $NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO$, über, aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist in langen Tafeln krystallisirend; Smp. 275° unter Bräunung.

Glycocollamid $CH_2(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Wasserlösliche Substanz, reagirt alkalisch.

Methylglycocoll, Sarkosin, $CH_2(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$, bildet sich beim Kochen von Kreatin oder Caffeïn mit Barytwasser und lässt sich synthetisch durch Einwirkung von concentrirtem wässrigen Methylamin auf Chloressigester, $CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, darstellen. Rhombische Säulen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur wenig löslich. Schmilzt unscharf gegen 215° unter theilweisem Zerfall in CO_2 und $(CH_3)_2NH$, und Bildung von Sarkosinanhydrid, $N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO$, das aus Alkohol in Prismen vom Smp. 150° krystallisirt.

Betaïn, Trimethylglycocoll, (Oxyneurin), $CH_2[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CO_2H$. Findet sich in der Runkelrübe (Beta vulgaris), bei deren Verarbeitung auf Zucker es in der Melasse angehäuft wird. Es entsteht durch gemässigte Oxydation des Cholins (Bilineurins), $CH_2[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH_2 \cdot OH$. Künstlich erhält man es beim Erhitzen von Glycocoll mit 3 Mol. Methyljodid, Aetzkali und Methylalkohol, oder aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (wobei das Chlorhydrat gebildet wird). — Betaïn setzt sich aus Alkohol in grossen glänzenden, aber zerfliesslichen Krystallen ab; bei 100° oder über Schwefelsäure verliert es $1 H_2O$. Als einsäurige Base bildet es Salze, wie das Chlorhydrat, $CH_2[N(CH_3)_3 \cdot Cl] \cdot CO_2H$, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche monocline Tafeln.

Auch äthylirte Glycocolle sind bekannt, ferner ein acetylirtes, die einbasische, leicht lösliche Acetursäure, $CH_2(NH \cdot C_2H_3O) \cdot CO_2H$.

Neben dem Glycocoll, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entstehen beim Erhitzen der Chloressigsäure, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit concentrirtem wässrigen Ammoniak noch Diglycolamidsäure, $NH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, und die Triglycolamidsäure, $N(CH_2 \cdot CO_2H)_3$, beides in Wasser schwerlösliche krystallinische Säuren aus denen sich weitere Amide darstellen lassen.

Alanin (α-Amidopropionsäure), $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, oder aus α-halogensubstituirten Propionsäuren mit Ammoniak. Nadeln, in 5 Th. Wasser löslich, von neutraler Reaction und süssem Geschmack. Schmilzt und sublimirt gegen 255° unter theilweiser Zersetzung in $C_2H_5 \cdot NH_2$ und CO_2.

β-Amidopropionsäure, $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Wasserlösliche Prismen; Smp. 196° unter Zerfall in Acrylsäure und NH_3.

Amidobuttersäuren, $C_3H_6(NH_2) \cdot CO_2H$, mehrere isomere Modificationen.

α-Amidobuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, aus α-Brombuttersäure, in Wasser sehr löslich. β-Amidobuttersäure, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Crotonsäure und NH_3 (B. **21**, R. 528.). γ-Amidobuttersäure, $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Phtalimidotrimethylencyanid; Smp. 184° (B. **22**, 3338.). Geht in Pyrrolidon über.

α-Amidoisobuttersäure, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CO_2H$, u. a. aus Blausäureaceton $(CH_3)_2C(OH) \cdot CN$ mit alkoholischem Ammoniak, und Verseifen des so gebildeten Nitrils $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CN$ durch Salzsäure; grosse monocline Tafeln, gegen 220° sublimirend.

Amidovaleriansäuren, $C_4H_8(NH_2) \cdot CO_2H$.

α-Amidovaleriansäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, aus Butylaldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure; aus α-Bromvaleriansäure; bei der Oxydation des Coniins mit Kaliumpermanganat. Glänzende, sublimirbare Blättchen.

γ-Amidovaleriansäure, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazons; in Wasser sehr leicht, in Alkohol fast gar nicht lösliche weisse Krystallmasse, die bei 193° (uncorr.) schmilzt. Sie liefert als γ-Amido-

säure bei stärkerem Erhitzen ein (lactonartiges) destillirbares Anhydrid von der Formel $CH_3 \cdot CH(\overline{NH}) \cdot \overline{CH_2CH_2 \cdot CO}$, bei 249° siedend und in einer Kältemischung erstarrend, an der Luft zerfliesslich und durch Kochen mit Barytwasser wiederum die so am leichtesten zugängliche Säure liefernd.

δ-Amidovaleriansäure, $CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch Oxydation von vorher zweckmässig benzoylirtem Piperidin; die Säure schmilzt bei 157—158° und zerfällt dabei unter Ringschliessung in Wasser und ihr inneres Anhydrid, ein Ketopiperidin, $C_5H_8O \cdot NH$ (Smp. 40°, Sdp. 256°) (B. **21**, 2238.).

α-Amidoisovaleriansäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Glänzende Blättchen, sublimirbar. β-Amidoisovaleriansäure, $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch Reduction von Nitrosovaleriansäure.

Amidocapronsäuren, $C_5H_{10}(NH_2) \cdot CO_2H$. Wichtig ist besonders α-Amidocapronsäure, **Leucin**, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Wurde von Proust 1818 unter den Fäulnissproducten des Käses entdeckt; bald darauf wurde es auch durch die Zersetzung thierischer Stoffe, besonders der Eiweisskörper, vermittelst Schwefelsäure erhalten. Aus dem Eiweiss durch Verdauungsfermente gebildet, findet sich das Leucin (wie auch das Tyrosin und die Asparaginsäure, s. u.) sehr häufig in thierischen Säften. Es bildet dünne, fettglänzende Blättchen, bei 18° in 45 Th. Wasser und in ca. 1000 Th. Alkohol löslich; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, rasch erwärmt schmilzt es bei 170° unter Zersetzung. Das Leucin besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; dementsprechend ist auch das, bei Spaltung der Eiweisskörper vermittelst Salzsäure gewonnene Leucin linksdrehend; da es nun durch Kochen mit Barytwasser optisch inactiv wird, führt auch die Zersetzung des Eiweiss mit Barytwasser direct zu optisch inactivem Leucin. Wie die anderen Amidosäuren liefert das Leucin salzartige Verbindungen besonders mit Schwermetallen, aber auch mit Säuren.

Von höheren Amidosäuren wurden u. a. durch Einwirkung von Ammoniak auf monobromirte Fettsäuren erhalten: α-Amidopalmitinsäure, $C_{16}H_{31}(NH_2)O_2$, weisses Krystallpulver; α-Amidostearinsäure, $C_{18}H_{35}(NH_2)O_2$, Smp. 221—222°.

Diamidofettsäuren s. Klebs, Z. f. physiol. Ch. 1894. **19**, 301. Diamidoessigs., -propions., -valerians. oder Ornithin, -capronsäure oder Lyin. Feste krystallinische Verbindungen.

Amidosäuren $CO_2H \cdot C_n H_{2n-1}(NH_2) \cdot CO_2H$.

Wie die Amidoderivate der einbasischen Säuren, sind auch diejenigen der Dicarbonsäuren von Interesse durch ihr Auftreten in Organismen oder als Spaltungsproducte der Eiweisskörper.

Amidomalonsäure, $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, durch Reduction von nitrosomalonsaurem Kalium vermittelst Natriumamalgam in wässriger Lösung. Glänzende krystallwasserhaltige Prismen, deren wässrige Lösung beim Erwärmen glatt in Glycocoll und CO_2 zerfällt.

Asparaginsäure, Amidobernsteinsäure $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, kann als Aepfelsäure aufgefasst werden, deren alkoholisches (OH) durch (NH_2) ersetzt ist. Der optisch inactiven, der natürlichen linksdrehenden sowie der rechtsdrehenden Aepfelsäure entsprechen analoge Modificationen der Asparaginsäure.

Die natürlich vorkommende, linksdrehende Asparaginsäure (Plisson 1827) bildet sich namentlich auch aus Asparagin (s. u.) durch etwa dreistündiges Kochen mit überschüssiger Salzsäure (besser noch mit genau 2 Mol. ClH); man dampft die Salzsäureverbindung ab, neutralisirt das wiederum Gelöste zur Hälfte mit Ammoniak, und lässt die vereinigte Lösung krystallisiren. — Die Säure findet sich auch in der Rübenzuckermelasse in Folge einer Zersetzung von Asparagin. — Aus Eiweisstoffen erhält man Asparaginsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Aus wässriger Lösung krystallisirt die Asparaginsäure in rhombischen Blättchen oder Säulen, die bei 0° ca. 380 Th., bei 100° aber 18·5 Th. Wasser zur Lösung brauchen. Als Amidosäure gibt sie salzartige Verbindungen sowohl mit Säuren, wie mit Basen. In wässriger oder essigsaurer Lösung lenkt sie die Polarisationsebene des Lichts nur schwach, in alkalischer Lösung dagegen stärker nach links ab. Durch salpetrige Säure wird sie in gewöhnliche Aepfelsäure übergeführt.

Salzsaure Asparaginsäure, $C_4H_7O_4 \cdot HCl$, rhombische zerfliessliche Prismen. Asparaginsaures Baryum, $C_4H_5O_4Ba + 3H_2O$, Prismen, durch Lösen der Asparaginsäure in Barytwasser.

Asparaginsäureester aus Brombernsteinsäureester mit alkoholischem Ammoniak (B. **20**, R. 510; 512; **22**, R. 241 und 243; **23**, R. 561.)

Die optisch inactive Asparaginsäure entsteht beim Erhitzen der activen Modificationen resp. ihrer Salze und ist auf verschiedenen Wegen synthetisch darstellbar. Man erhält sie u. a. durch Kochen des sog. Fumarimids (S. 222) mit Salzsäure. Monocline Krystalle, bei 13·5° in 208 Th. Wasser löslich. Gibt inactive Aepfelsäure.

β-Asparagin, $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Das Linksasparagin, β-l- Asparagin, wurde von Vauquelin und Robiquet 1805 entdeckt. Es findet sich in zahlreichen Pflanzen, besonders in deren Keimen, und ist für die Entwicklung derselben von grosser Bedeutung, indem es aus den Albuminaten gebildet wird und auch wieder in solche übergeht. Man trifft es z. B. in den Spargeln, Erbsen, Bohnen, Wicken, Getreidekeimen, Runkelrüben u. s. f. Die wässrige Lösung dreht nach links. Man hat indessen auch das rechtsdrehende Asparagin aus Wickenkeimlingen erhalten (Piutti, B. 19, 1691); ferner entsteht es neben dem linksdrehenden, durch mehrere synthetische Bildungsweisen. Beide Stereoisomeren vereinigen sich in wässriger Lösung nicht zu einer racemischen Verbindung.

Zur Gewinnung des Asparagins wird der wässrige Auszug keimender Leguminosen eingedampft. Grosse rhombische Krystalle, mit $1 H_2O$, bei 0° in 105 Th., bei 100° in ca. 2 Th. Wasser löslich; in Alkohol und Aether unlöslich.

Constitution des Asparagins. Die beiden stereoisomeren Oximidobernsteinäthersäuren, $CO_2C_2H_5 \cdot C(NOH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (so constituirt, weil beide unter CO_2-austritt denselben Oximidopropionsäureester $CO_2C_2H_5 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$, Smp. 94°, Sdp. 238°, geben) liefern bei der Reduction inactive α-Amidobernsteinäthersäure $CO_2C_2H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 165°, die mit NH_3 ein von dem gewöhnlichen β- verschiedenes α-Asparagin, $CO(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Smp. 215°, liefert. — Andererseits entsteht bei der Reduction von Oxalessigesteroxim mit Natriumamalgam ausser der α-Säure Smp. 165° noch die damit isomere β-Amidobernsteinäthersäure, $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Smp. 200°; diese gibt mit Ammoniak ein Gemenge der beiden optisch activen gewöhnlichen Asparagine, welche mithin β-Asparagine $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ sind

Das Asparagin vereinigt sich mit Säuren, wie auch mit Basen oder mit gewissen Salzen; z. B. salzsaures Asparagin, $C_4H_8N_2O_3 \cdot HCl$, grosse Krystalle; amidosuccinaminsaures Kupfer, $(C_4H_7N_2O_3)_2Cu$, in kaltem Wasser fast unlösliche blaue Krystalle.

Diamidobernsteinsäure $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Reducirt man das Diphenylhydrazon der Dioxyweinsäure mit Natriumamalgam, dann entstehen zwei stereoisomere Diamidobernsteinsäuren. Die eine ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in Mineralsäuren und Alkalien dagegen leicht löslich und sublimirt theilweise; sie entspricht der Mesoweinsäure, in die sie durch salpetrige Säure übergeführt wird. Zugleich entsteht eine in Wasser leichter lösliche racemische Diamidobernsteinsäure, beim Erhitzen verkohlend; dieselbe liefert mit salpetriger Säure die in zwei optisch active Componenten spaltbare Traubensäure (B. **26**, 1980).

d-Glutaminsäure, Amidoglutarsäure, Derivat der normalen Säure, $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Das Amid dieser Säure (Glutamin, s. u.) findet sich neben Asparagin im Runkelrübensaft. Die freie Säure entsteht neben anderen Amidosäuren beim Kochen von Pflanzenalbuminaten, z. B. Mucedin (dem in 82 proc. Alkohol löslichen Bestandtheil des Roggenbrotes), mit verdünnter Schwefelsäure; ebenso aus fettfreiem Caseïn durch mehrtägiges Kochen mit verdünnter Salzsäure und Zinnchlorür. Die Glutaminsäure krystallisirt aus wässriger oder weingeistiger Lösung in stark glänzenden rhombischen Krystallen, die sich in 100 Th. Wasser von 16° lösen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei ca. 202°. In wässriger saurer Lösung dreht sie die Polarisationsebene stark nach rechts.

Bewirkt man die Spaltung der Eiweisskörper durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150 bis 160° unter Druck, dann erhält man eine gleich krystallisirende, aber optisch inactive Glutaminsäure, indem unter dem Einfluss der hohen Temperatur die Hälfte der Molecüle linksdrehend und hierdurch die Mischung optisch neutral wird. Die inactive Glutaminsäure ist bereits in ca. 60 Th. Wasser von 19° löslich. Schimmelpilze (Penicillium glaucum), die in Anwesenheit von Nährsalzen auf sie einwirken, verzehren die rechtsdrehenden Molecüle zuerst, und es verbleibt linksdrehende Glutaminsäure, die ebenso stark nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Säure nach rechts. Auch durch öfteres Umkrystallisiren spaltet sich die active Säure in die activen Componenten. Litt. s. B. **27**, R. 268.

i-Pyroglutaminsäure, $CO_2H \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH}$, Smp. 183°, bildet sich aus Glutaminsäure bei 190°, und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Pyrrol, CO_2 und H_2O.

Glutamin (Amidoglutarsäureamid), $(CO_2 \cdot NH_2) \cdot C_3H_5(NH_2) \cdot (CO_2H)$, scheint für die Pflanzenkeime von ähnlicher Bedeutung zu sein, wie das Asparagin, wurde indessen bisher nur vereinzelt nachgewiesen. Feine Nadeln, in 25 Th. Wasser von 16° löslich.

Guanidinessigsäure und Derivate.

Von allen stickstoffhaltigen Endproducten findet sich keines im thierischen Körper in gleicher Menge wie das Kreatin, von dem allein in den Muskeln gegen 100 *gr* enthalten sind: in den Harn geht es als solches nur in geringer Menge über, bildet aber vielleicht eine Vorstufe des Harnstoffs.

Guanidinessigsäure, Glycocyamin, $(NH)C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, scheidet sich beim mehrtägigen Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Cyanamid und Glycocoll ab:

$$CN \cdot NH_2 + NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = (NH)C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Aeusserst feine Nädelchen, in etwa 200 Th. kalten Wassers löslich; in Alkohol unlöslich. Verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen.

Glycocyamidin, $(NH)C:\begin{matrix}NH\cdot CO\\ \vdots\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$, beim Erhitzen von Glycocyaminchlorhydrat auf 160°, in Folge Wasseraustritts. Sehr leicht lösliche Blättchen; starke Base.

Kreatin (Methylguanidinessigsäure), $(NH)C(NH_2)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, findet sich namentlich in den Muskeln vor. Synthetisch aus Cyanamid und Methylglycocoll (Sarkosin):

$$C:\begin{matrix}NH_2\\ \vdots\\ N\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ N\cdot CH_3\\ CH_2-CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}NH_2\\ C:NH\\ N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H.\end{matrix}$$

Aus Fleischextract stellt man das Kreatin dar, indem man die Lösung in 20 Th. Wasser mit Bleiessig fällt, den Niederschlag mit H_2S entbleit und das Filtrat eindampft. Das Kreatin krystallisirt in monoclinen Prismen mit 1 H_2O, das bei 100° entweicht. Es löst sich in 75 Th. Wasser bei 18°, reagirt neutral und besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin. Mit Mineralsäuren bildet es krystallisationsfähige Salze; erwärmt man es jedoch mit Säuren, so verwandelt es sich in Kreatinin.

Kreatinin (Methylglycocyamidin), $(NH)C\begin{matrix}NH-CO\\ \diagdown\\ N(CH_3)-CH_2.\end{matrix}$ Entsteht leicht aus Kreatin und findet sich stets in sehr kleinen Mengen im Harn (täglich ca. 1 *gr.*). Es erscheint in monoclinen Prismen, die sich bei 16° schon in ca. 12 Th. Wasser, schwerer in Alkohol lösen; von alkalischer Reaction und als starke Base sogar Ammoniak austreibend, bildet es mit Säuren gut krystallisirende Salze; mit Salzen, wie $ZnCl_2$, erhält man charakteristische Doppelsalze: $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$, wird in feinen Nädelchen gefällt. Durch Einwirkung von Alkalien geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme wieder leicht in Kreatin über. Kochen mit Barytwasser verwandelt unter Ammoniakabspaltung in Methylhydantoïn (s. d.).

Isonitrosoverbindungen (Oxime).

Aus Aldehyden, $R\cdot CO\cdot H$, und Ketonen, $R\cdot CO\cdot R^I$, erhält man durch Hydroxylamin, $H_2N\cdot OH$, Isonitrosoverbindungen, die man als Oxime (V. Meyer 1882) bezeichnet, und mit Rücksicht auf ihre Ausgangsmaterialien als Aldoxime und Ketoxime unterscheidet.

$CH_3\cdot COH + H_2\cdot NOH = CH_3\cdot C(N\cdot OH)H$ [Acetaldoxim] $+ H_2O$;

$CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + H_2\cdot NOH = CH_3\cdot C(N\cdot OH)\cdot CH_3$ [Acetoxim] $+ H_2O$.

Die Wechselwirkung von Aldehyden und Hydroxylamin vollzieht sich in wässrigen oder weingeistigen Lösungen meist schon in der Kälte, wenn man den Aldehyd (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat ($^1/_2$ Mol.) zusammenbringt; lösliche Aldoxime werden nach einiger Zeit mit Aether ausgeschüttelt. Ebenso leicht reagirt das Aceton und einzelne Ketone; bei anderen Substanzen dieser Körperclasse muss man dagegen die Umsetzung durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder im Einschmelzrohr hervorrufen; mitunter empfiehlt es sich sogar, die „Oximirung" in stark alkalischer Lösung (mit 3 Mol. NaOH auf 1 Mol. $H_2N(OH)\cdot HCl$) auszuführen.

Die Aldoxime sind im Beginn der homologen Reihe nicht leicht erstarrende, destillirbare Flüssigkeiten, weiter hinauf stets fest und kry-

stallinisch; mit wachsendem Alkyl lösen sie sich in Wasser immer schwieriger auf. Auch die theils schön krystallisirenden, theils flüssigen Glieder der Acetoximreihe sind unzersetzt flüchtig. Die Oxime besitzen die Eigenschaften schwacher Säuren und sind daher in Alkalien löslich. Einzelne vermögen sich auch mit Säuren zu verbinden, wie z. B. Acetoxim mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung die Verbindung $C_3H_7NO \cdot HCl$ pulverig abscheidet. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen sie unter Wasseraufnahme, indem ihre Componenten regenerirt werden:

(z. B. $CH_3 \cdot C(N \cdot OH)H + H_2O = CH_3 \cdot COH + H_2N \cdot OH$.). Essigsäurechlorid führt die Aldoxime durch Wasserentziehung in Nitrile über:

$$CH_3 \cdot C(N \cdot OH)H + CH_3 \cdot COCl = CH_3 \cdot CN + CH_3 \cdot CO \cdot OH + HCl;$$

die Ketoxime werden dagegen durch dieses Reagenz in Acetylverbindungen wie z. B. $CH_3 \cdot C(N \cdot O \cdot C_2H_3O) \cdot CH_3$ übergeführt. Durch Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung werden die Oxime zu Aminen reducirt ($\cdot C : N \cdot OH \cdot$ gibt $\cdot CH \cdot NH_2$.).

Eine eigenthümliche Umlagerung $R \cdot C(N \cdot OH) \cdot R^1 = R \cdot NH \cdot CO \cdot R^1$ erleiden die Acetoxime durch Einwirkung wasserentziehender Agentien, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Acetylchlorid, u. s. w. (B. **19**, 988; **20**, 500, 1507, 2580.).

In demselben Sinne wie mit Aldehyden und Ketonen reagirt das Hydroxylamin mit allen Substanzen, in denen die Gruppe $\cdot CO \cdot$ enthalten ist, also mit Ketonalkoholen (Kohlehydraten) und Ketonsäuren; desgleichen mit einzelnen Säureanhydriden (Phtalsäureanhydrid); Orthodiketone reagiren mit 1 Mol. $H_2N \cdot OH$, andere Diketone dagegen mit 2 Mol. $H_2N \cdot OH$, indem sich Dioxime, die sogenannten Glyoxime, bilden.

Aldoxime. Formoxim, $H_2C(N \cdot OH)$, flüssig, Sdp. 85°. Es ist nur in Lösungen und im Dampfzustande beständig, und polymerisirt sich leicht zu festem Triformoxim. Acetaldoxim, $CH_3 \cdot CH(N \cdot OH)$. Bleibt leicht flüssig; Smp. 47°; Sdp. 115°; mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Propionaldoxim, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N \cdot OH)$, Smp. 40°; Sdp. 130—132°. Isobutyraldoxim, $(CH_3)_2CH \cdot C(N \cdot OH)H$, Sdp. 139°. Isovaleraldoxim, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(N \cdot OH)$, Smp. 48.5°; Sdp. 164—165°. Oenanthaldoxim, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot C(N \cdot OH)H$, grosse Tafeln; Smp. 55.5°; Sdp. 195°. Myristinaldoxim, $CH_3 \cdot (C_2H)_{12} \cdot C(N \cdot OH)H$, Smp. 82°.

Glyoxim, $C(N \cdot OH)H \cdot C(N \cdot OH)H$, aus 1 Mol. Glyoxal und 2 Mol. Hydroxylamin; man schüttelt die wässrige Lösung nach eintägigem Stehen mit Aether aus. Leicht sublimirbare rhombische Tafeln; Smp. 178°; in warmem Wasser, Alkohol und Aether unschwer löslich. Essigsäureanhydrid liefert mit dem Glyoxim zunächst ein Diacetat, $C(N \cdot O \cdot C_2H_3O)H \cdot C(N \cdot O \cdot C_2H_3O)H$, Smp. 120°, das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Dicyan entwickelt.

Acetoxim, $(CH_3)_2 : C : N \cdot OH$. Grosse Prismen. Smp. 60°. Sdp. 136°. Sehr flüchtig. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Zerfällt durch Erwärmen mit Säuren in Hydroxylamin und Aceton; seine Alkyläther geben ebenso alkylirte Hydroxylamine.

Isonitrosoaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$. Durch Einwirkung von NO_2H auf Acetessigsäure: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H + NO_2H = CH_3 \cdot CO \cdot CH(NOH) + CO_2 + H_2O$. Man löst 4·5 *gr* Acetessigester in 2·1 *gr* Kalihydrat und 80 *gr* Wasser, setzt 2·5 *gr* Natriumnitrit in 10 *gr* Wasser hinzu und säuert nach 24 Stunden an. — Aus dem Aceton selbst mit 1 Mol. Amylnitrit (in Gegenwart von Salzsäure oder Natriumalkoholat): $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NO \cdot O \cdot C_5H_{11} = CH_3 \cdot CO \cdot CH(NOH) + C_5H_{11} \cdot OH$. Silberglänzend, Smp. 65°. Nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Zinn und Salzsäure geben Ketin (Dimethylpyrazin) $C_6H_8N_2$.

Homologe Isonitrosokörper werden ebenso aus den monoalkylirten Essigestern gewonnen, oder direct aus Ketonen durch Einwirkung von Amylnitrit (B. 28, 1513.).

Methylglyoxim (Acetoximsäure), $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CH(NOH)$. Aus Hydroxylamin und Isonitrosoaceton (oder unsymm. Dichloraceton). Smp. 153°. Krystallinisch; in Wasser schwer löslich und sauer reagirend. Unzersetzt sublimirbar.

Diisonitrosoaceton, $CH(NOH) \cdot CO \cdot CH(NOH)$. Aus Acetondicarbonsäure und NO_2H. Smp. 144°. Leicht zersetzlich.

Trinitrosopropan, $CH(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CH(NOH)$, aus dem vorigen und Hydroxylamin. In heissem Wasser reichlich löslich. Aus Alkohol farblose Nadeln. Smp. 171°.

Methyläthylacetoxim, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Sdp. 152—153°. Diäthylacetoxim, $C_2H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_2H_5$, flüssig, Sdp. 163°. Methylisopropylacetoxim $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$, Sdp. 157°.

Methyltertiärbutylacetoxim, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_3$, Smp. 74—75°. Dipropylacetoxim, $CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$, Sdp. ca. 195°.

Methylnonylacetoxim, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$, Smp. 42°. Lauroxim, $C_{11}H_{23} \cdot C(N \cdot OH)_2 \cdot C_{11}H_{23}$, Smp. 39°. Myristoxim, $C_{13}H_{27} \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_{13}H_{27}$, Smp. 51°. Palmitoxim, $C_{15}H_{31} \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_{15}H_{31}$, Smp. 59°. Stearoxim, $C_{17}H_{35} \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_{17}H_{35}$, Smp. 63°.

Die **Isonitrososäuren** erhält man aus den Ketonsäuren $C_n H_{2n-2} O_3$, oder deren Estern bei Einwirkung von salpetriger Säure oder Hydroxylamin, als feste, in Wasser lösliche, aber nicht destillirbare Substanzen.

Nitrosoessigsäure, $C(N \cdot OH)H \cdot CO_2H$, aus Glyoxyls. und Hydroxylamin, bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln mit 1 Mol. H_2O, das schon über Schwefelsäure entweicht; trocken schmilzt sie bei 138° unter Zersetzung. α-Nitrosopropionsäure, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$, aus Brenztraubensäure und Hydroxylamin; krystallinisch, aber nicht schmelzbar und nicht unzersetzt flüchtig; der Aethylester schmilzt bei 94° und siedet fast unzersetzt bei 233°. α-Nitrosobuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$, seidenglänzende Nadeln; Schmelz- und Zersetzungstemperatur 151°. β-Nitrosobuttersäure, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Prismen, unter Zersetzung bei 140° schmelzend. γ-Nitrosovaleriansäure, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Laevulinsäure und Hydroxylamin; leicht lösliche Krystalle, Smp. 95—96°. Dioximidopropionsäure, $CH(NOH) \cdot C(NOH) \cdot CO_2H$, existirt in zwei isomeren Formen, einer labileren (Smp. 141—143°) und einer stabileren (Smp. 172°). Entsprechendes wurde für die Dioximidobernsteinsäure beobachtet (B. 24, 1215).

Amidoxylsäuren, (v. Miller), erhält man durch Addition von CNH an Aldoxime und Verseifung der gebildeten Nitrile vermittelst kalter conc. Salzsäure.

Amidoxylessigsäure, $CH_2(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$, aus Isonitraminessigsäure, glänzende rhombische Tafeln, vom Smp. 135° (B. 28, 2300).

α-Amidoxylbuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$, rhomboëdrische Krystalle, bei 167° sich zersetzend. α-Amidoxylisobuttersäure, B. 29, 62. — α-Amidoxylvaleriansäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CO_2H$, schmilzt gegen 156° unter Zersetzung. (B. 26, 1548.).

Ueber Hydroxylaminessigsäure, $NH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, s. B. 26, 1567; 27, 3350.

Als **Hydroxamsäuren** bezeichnet man gut krystallisirende Verbindungen $R \cdot C(N \cdot OH)(OH)$ von säureähnlichem Verhalten. In der aliphatischen Reihe werden dieselben am zweckmässigsten durch Einwirkung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin auf Säureamide gewonnen:

$$C_n H_{2n+1} \cdot CO \cdot NH_2 + NH_2 \cdot OH = NH_3 + C_n H_{2n+1} \cdot C(N \cdot OH)(OH).$$

Acethydroxamsäure, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH)(OH)$. Aus Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin beim Stehenlassen; die wässrige Lösung hinterlässt nach der Reinigung durch

das Kupfersalz hindurch ein krystallisirtes Hydrat mit $^1/_2H_2O$; im Vacuum verliert es das Krystallwasser, schmilzt dann bei 87—88° und zersetzt sich gegen 100° (B. **22**, 2854).

Ueber Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalaether s. B. **27**, 1105.

Durch directe Vereinigung von Nitrilen mit Hydroxylamin entstehen die **Amidoxime** $R \cdot C(N \cdot OH)(NH_2)$, krystallinische Substanzen, die sich mit Säuren verbinden und beim Erwärmen leicht zerfallen.

Methenylamidoxim (Isuretin), $CH(N \cdot OH(NH_2)$, isomer mit dem Harnstoff und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in diesem ähnlichen Prismen krystallisirend. Schmilzt und zersetzt sich bei 104—105°. In Wasser leicht lösliche einsäurige Base.

Aethenylamidoxim, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH)(NH_2)$, leicht lösliche Nadeln. Smp. 135°.

Stearamidoxim, $C_{17}H_{35} \cdot C(N \cdot OH)(NH_2)$, Smp. 106·5°. (B. **26**, 2845.)

Man kennt **Alkylhydroxylamine**, in denen entweder der Wasserstoff der H_2N-gruppe, oder derjenige der OH-gruppe, oder aber Wasserstoff aus beiden Gruppen durch Alkoholreste ersetzt ist. Dieselben werden durch Alkylirung von Hydroxylaminderivaten und Spaltung der so erhaltenen Oximäther gewonnen, sind indessen nur wenig untersucht.

α-Methylhydroxylamin, Methoxylamin, $CH_3 \cdot O \cdot NH_2$, bildet ein bei 149° schmelzendes Chlorhydrat; dieses wird unschwer durch Methylirung von Benzaldoxim, $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot OH$, und darauffolgende Spaltung des Benzaldoximäthers, $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot OCH_3$, mit Salzsäure gewonnen. Aus dem entsprechenden Isobenzaldoximäther entsteht ebenso das Chlorhydrat des β-Methylhydroxylamins, $CH_3 \cdot NH \cdot OH \cdot HCl$, Smp. 88—90°; die freie β-Verbindung schmilzt bei 42° und siedet unter 15 *mm* bei 62·5°. — α-Aethylhydroxylamin, Aethoxylamin, $C_2H_5 \cdot O \cdot NH_2$ ist eine bei 68° siedende Flüssigkeit. β-Aethylhydroxylamin, $C_2H_5 \cdot NH \cdot OH$, schmilzt bei 60°. — Aethoxyläthylamin, $C_2H_5 \cdot O \cdot NH \cdot C_2H_5$, riecht nach Häringslake, siedet bei 83°. — Triäthylhydroxylamin, $C_2H_5 \cdot O \cdot N(C_2H_5)_2$, wurde anscheinend als eine bei 98—100° siedende Flüssigkeit erhalten. — Ueber ein isomeres Triäthylhydroxylamin, richtiger Triäthylaminoxyd, $(C_2H_5)_3NO$, eine farblose, dicke Flüssigkeit, Sdp. 154—157°, vgl. B. **21**, R. 479; **22**, R. 590.

Nitrosamine.

Man nimmt in einer nicht sehr grossen Anzahl von Substanzen die Nitrosylgruppe NO, das Radical der salpetrigen Säure, an und bezeichnet dieselben als Nitrosoverbindungen. Häufig begegnet man der Nitrosogruppe in Verbindung mit Stickstoff: Nitrosamine, gelbe, für sich oder mit Wasserdampf unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, bilden sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf secundäre Amine (Imine) basischen Charakters, wie Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$, welches Diäthylnitrosamin, $(C_2H_5)_2N \cdot NO$ liefert. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man aus den Nitrosaminen die Hydrazine (s. d.). Concentrirte Salzsäure zerlegt wieder in Diamine und salpetrige Säure.

Nitrosodimethylamin (Nitrosodimethylin), $(CH_3)_2N \cdot NO$, wird erhalten, indem man eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Lösung des Chlorhydrats (2 : 1 Wasser) langsam mit 1·8 Thln. $NaNO_2$ in 2 Thln. Wasser mischt, abdestillirt und das mit Schwefelsäure versetzte Destillat nochmals übertreibt. Schliesslich wird durch Zufügen von Pottasche Nitrosodimethylin als gelbliches Oel abgeschieden; Sdp. 150°.

Nitrosodiäthylamin (Nitrosodiäthylin), $(C_2H_5)_2N \cdot NO$, durch Destillation der neutralen Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumnitrit, als gelbliches Oel; Sdp. 177°.

Zu den Nitrosaminen kann man die Nitrosoharnstoffe rechnen.

Nitrosomethylharnstoff, $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$, aus Methylharnstoffnitrat und Natriumnitrat in gelblichen Blättchen, Schmelz- und Zersetzungstemperatur 123—124°.

Nitrosodiäthylharnstoff, $C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Rothe Tafeln; Smp. 5°.

Direct an Kohlenstoff gebunden findet man die Nitrosogruppe neben der Nitrogruppe in den sogenannten Pseudonitrolen, z. B. dem Propylpseudonitrol, $CH_3 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_3$ (s. d.).

Hydrazine $C_n H_{2n+1} \cdot NH \cdot NH_2$.

Dem wichtigen Phenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, Hydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, und anderen ähnlichen aromatischen Hydrazinen analog zusammengesetzt sind einige mono- und dialkylirte Derivate des Diamids $NH_2 \cdot NH_2$, wie z. B. Aethylhydrazin, $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH_2$; Diäthylhydrazin, $(C_2H_5)_2N \cdot NH_2$ u. s. f. Diese letzteren sind ölige und leicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, an der Luft rauchende und stark ammoniakalisch riechende Basen, die sich mit 1 oder 2 Säureäquivalenten zu Salzen verbinden (E. Fischer).

Sowohl die mono-, wie auch die dialkylirten Hydrazine bilden sich durch Reduction geeigneter Nitrosoverbindungen. Die monoalkylirten oder primären Hydrazine lassen sich aus einfach oder doppelt alkylirten Harnstoffen gewinnen, indem man diese vermittelst salpetriger Säure in Nitrosoharnstoffe überführt und letztere durch Zinkstaub und Essigsäure reducirt und mit rauchender Salzsäure spaltet:

$$\underset{\text{Diäthylharnstoff}}{C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5} \text{ gibt: } \underset{\text{Nitrosodiäthylharnstoff}}{C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5} \text{ gibt:}$$

$$\underset{\text{Aethylhydrazin}}{C_2H_5 \cdot NH \cdot NH_2} + CO_2 + \underset{\text{Aethylamin}}{NH_2 \cdot C_2H_5}.$$

Die dialkylirten oder secundären Hydrazine entstehen durch Reduction der Nitrosamine (s. o.) mit Zinkstaub und Essigsäure; aus der Bildungsweise ergibt sich die Constitution:

$$(C_2H_5)_2N \cdot NO + 2\,H_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NH_2 + H_2O.$$

Die secundären Hydrazine vereinigen sich leicht mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, wie $(C_2H_5)_2N \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot J = (C_2H_5)_3N(NH_2)J$, welche durch Alkalien nicht zerlegt werden, aber mit Silberoxyd Ammoniumbasen liefern. Durch Quecksilberoxyd werden die secundären Hydrazine zu „Tetrazonen," R_4N_4, oxydirt.

Methylhydrazin, $CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$, aus Nitrosomethylharnstoff, flüssig; Sdp. 87°. Aethylhydrazin, $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, aus Nitrosodiäthylharnstoff, fl.; Sdp. 99·5° (709 *mm*). α-Dimethylhydrazin, $(CH_3)_2N \cdot NH_2$, aus Nitrosodimethylamin, fl.; Sdp. 62·5° (717 *mm*). Tetramethyltetrazon, $(CH_3)_2N : N \cdot N : N(CH_3)_2$, aus Dimethylhydrazin und HgO, gelbes Oel, bei 130° destillirend, aber schon bei wenig höherer Temperatur heftig explodirend. α-Diäthylhydrazin, $(C_2H_5)_2N \cdot NH_2$, aus Nitrosodiäthylamin, bei 96—99° siedende Flüssigkeit; vereinigt sich mit Jodäthyl zu Triäthylazoniumjodid, $(C_2H_5)_3N(NH_2)J$, leicht lösliche Nadeln. Tetraethyltetrazon, $(C_2H_5)_2N : N \cdot N : N(C_2H_5)_2$, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. s-Diaethylhydrazin, $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$, Sdp. 86°.

Interessante Azo- und Hydrazoverbindungen wurden neuerdings (von Thiele) aus Nitro- und Amidoguanidin dargestellt. Nitroguanidin, $NH : C(NH_2) \cdot NH(NO_2)$, entsteht aus Guanidinrhodanat mit rauchender Salpeterschwefelsäure; Smp. 230°. Zinkstaub mit Eisessig reducirt zu Amidoguanidin, dessen Nitrat $CH_6N_4 \cdot NO_3H$ oxydirt wird zu Azodicarbonamidinnitrat, $NH_2 \cdot C(NH) \cdot N : N \cdot C(NH) \cdot NH_2 \cdot 2HNO_3$; gelbes Krystallpulver, verpufft bei 180°. Reduction verwandelt in das wasserstoffreichere Hydrazodicarbonamidinnitrat $NH_2(NH)C \cdot (NH) \cdot (NH) \cdot C(NH)NH_2 \cdot 2HNO_3 + H_2O$; Kochen mit Wasser liefert Azodicarbonamid, $NH_2 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, orangerothes

Krystallpulver. Letzteres gibt mit H_2S Hydrazodicarbonamid von der Formel $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Täfelchen. Smp. 245°. Aus dem Azoamid wurde noch Azodicarbonsaures Kali dargestellt: $KO \cdot CO \cdot N \cdot N \cdot CO \cdot OK$, gelbes luftbeständiges Pulver; verpufft oberhalb 100°. Ueber Azo- und Hydrazocarbonester vgl. B. **27**, 773.

Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid), $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, aus Harnstoff und Hydrazinhydrat bei 100°; farblose Prismen von Smp. 96°.

Carbohydrazid (Carbazid), $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat bei 100°. Farblose Krystalle vom Smp. 153° (B. **27**, 57.).

Säurehydrazide und Säureazide.

Säurehydrazide, in denen das Hydroxyl der Carbonsäuren durch den Hydrazinrest ersetzt ist (Curtius), erhält man vermittelst Hydrazinhydrat, oft schon in der Kälte, quantitativ aus den Säureestern, Chloriden oder Amiden unter Abspaltung von Alkohol, Salzsäure oder Ammoniak. (B. **26**, 403.) Diese Hydrazide erinnern in ihren Eigenschaften sowohl an die ähnlich zusammengesetzten Säureamide, wie an das Hydrazin.

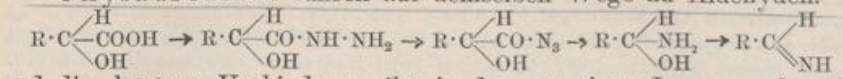
Die primären Säurehydrazide $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, sind farblose feste (Formylhydrazid, $HCO \cdot NH \cdot NH_2$ Smp. 54° / Acethydrazid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ Smp. 62°) nicht flüchtige, gut krystallisirende Substanzen, löslich in Wasser und Alkohol. Mit HCl bilden sie meistens beständige Salze; der Imidowasserstoff ist durch Na oder Acetyl vertretbar. Sie reduciren wie Phenylhydrazin und condensiren sich mit Aldehyden und Ketonen zu in Wasser unlöslichen tertiären Hydrazinen. — Die secundären symmetrischen Hydrazide $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot R$ sind beständige schwerlösliche, hochschmelzende farblose Körper, welche sich wie eine Säure verhalten z. B. Diformylhydrazid, $H \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot COH$, Smp. 160°.

Die primären Säurehydrazide lassen sich durch salpetrige Säure in Säureazide überführen: $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + NO_2H = R \cdot CO \cdot N_3 + 2H_2O$. Ganz entsprechend der grossen Analogie des Azoimids HN_3 mit dem Chlorwasserstoff HCl, haben die Säureazide $R \cdot CO \cdot N_3$ grosse Aehnlichkeit mit den Säurechloriden $R \cdot CO \cdot Cl$. Daher setzen sich die Azide mit Alkalien und Säuren um, wie die Säurechloride, und in dieser Weise wurde aus dem Benzoylchlorid der Stickstoffwasserstoff (Anorg. Chemie, II. Aufl., S. 66) dargestellt: $C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3 + 2\,NaOH = C_6H_5 \cdot CO \cdot ONa + N_3Na + H_2O$. Eine eigenthümliche Reaction geben die Azide dagegen mit Wasser und Alkohol, indem sie mit Wasser alkylirte Harnstoffe, mit Alkohol dagegen Urethane bilden (vgl. S. 327):

$$2\,R \cdot CO \cdot N_3 + 2\,H_2O = (R \cdot NH)_2CO + 2N_2 + CO_2 + H_2O;$$
$$R \cdot CO \cdot N_3 + C_2H_5 \cdot OH = R \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5 + N_2.$$

Man hat hier also eine der Reactionen, die gestatten, die Carboxylgruppe durch NH_2 zu ersetzen, indem man schliesslich die entstandenen Harnstoffe oder Urethane noch mit concentrirter Salzsäure erhitzt (B. **27**, 781; **29**, 1166.).

Oxysäureazide führen auf demselben Wege zu Aldehyden:



und die letztere Verbindung gibt in der wässrigen Lösung sofort Aldehyd. Auf diese Weise erhält man aus Malonsäureazid: Formaldehyd, aus Aepfelsäure: Amidoacetaldehyd, aus Citronensäure: Diamidoaceton, durch die unbeständige Zwischenverbindung $CH_2(NH_2)\cdot C(OH)(NH_2)\cdot CH_2(NH_2)$; aus Weinsäure: Glyoxal; aus Schleimsäure den Aldehyd der Weinsäure.

Diazoverbindungen.

Das Diazomethan, $CH_2:N_2$ entdeckte v. Pechmann 1894, indem er die (von Bamberger gemachte) Beobachtung über Entstehung von Diazobenzol bei Einwirkung von Alkalien auf Nitrosoacetanilid auf die Fettreihe übertrug.

Um Diazomethan zu erhalten, erwärmt man das giftige Nitrosomethylurethan mit methylalkoholischem Kali und Aether; mit letzterem destillirt das Diazomethan:

$$CH_3\cdot N(NO)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 = CH_2:N_2 + CO_2 + C_2H_5\cdot OH.$$

Man erhält es auch aus Dichlormethylamin $CH_3\cdot NCl_2$ und Hydroxylamin $H_2N\cdot OH$, indem das unbeständige primäre Reactionsproduct $CH_3\cdot N:N\cdot OH$ Wasser abspaltet.

Diazomethan ist ein gelbes Gas, sein Condensat von dunkelgelben Tröpfchen geräth bei etwa 0° in lebhaftes Sieden. Mit Jod setzt es sich quantitativ in Jodmethylen und Stickstoff um. Natriumamalgam reducirt zu Methylhydrazin. Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen werden meist bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwickelung in ihre Methyläther verwandelt: $R\cdot COOH + CH_2:N_2 = R\cdot COOCH_3 + N_2$. Cyanwasserstoff gibt Acetonitril: $HCN + CH_2:N_2 = CH_3\cdot CN + N_2$. Mit ungesättigten Verbindungen erfolgen Condensationen unter Ringschliessung.[1] (B. **27**, 1888; **28**, 855, 1624, 1682). Im Diazomethan, wie in den nachfolgenden Diazoverbindungen der Fettreihe nimmt man die zweiwerthige Gruppe $\begin{matrix} N \\ \cdot\cdot \\ N \end{matrix}$ an, gebunden an ein Kohlenstoffatom.

Die aromatischen Diazoverbindungen erhält man aus Aminen und salpetriger Säure:

$$\underset{\text{Salpetersaures Anilin}}{C_6H_5\cdot NH_2\cdot HNO_3} + NO_2H = \underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C_6H_5\cdot N:N\cdot NO_3} + 2\,H_2O.$$

Amine der aliphatischen Reihe werden dagegen durch NO_2H unter Stickstoffentwickelung zersetzt:

$$\underset{\text{Aethylamin}}{C_2H_5\cdot NH_2} + NO_2H = \underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5\cdot OH} + N_2 + H_2O.$$

Es sind jedoch (von Curtius 1883) durch Wasserabspaltung aus den salpetrigsauren Salzen der Amidofettsäureester oder durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Salzsäureverbindungen der Amidofettsäurester Diazofettsäureester dargestellt worden, die in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den aromatischen Diazoverbindungen zeigen, in ihrer Constitution aber von letzteren sich durch die Bindung der beiden freien Valenzen der Diazogruppe $\cdot N:N\cdot$ an ein und dasselbe Kohlenstoffatom unterscheiden:

$$\underset{\text{Salpetrigsaurer Glycocollester}}{NO_2H\cdot NH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5} = \underset{\text{Diazoessigester}}{N_2:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5} + 2\,H_2O.$$

Die so erhaltenen Diazoester sind gelbe flüchtige Flüssigkeiten, in Wasser nur wenig löslich, mit Wasserdampf oder im stark luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar. Da das Wasserstoffatom der CH-gruppe

durch Alkalien vertreten werden kann, verhalten sie sich wie schwache Säuren; bei weiterer Einwirkung von Alkali erfolgt Verseifung und man erhält das Salz der Diazosäure und Alkohol. Die Salze der Diazosäuren zerfallen bei Aufbewahren ihrer wässrigen Lösung allmählich; sofortige Zersetzung unter Entbindung von Stickstoff erfolgt beim Zusatz von Mineralsäuren.

Diazoessigsäureäthylester, $N_2:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$, oberhalb —24° flüssig; Sdp. 144° (720 *mm*); besonders in unreinem Zustande oft schon bei tieferer Temperatur explodirend. Mehrwöchentliches Stehenlassen mit viel kaltem Ammoniak verwandelt den Ester in Diazoacetamid $N_2:CH\cdot CO\cdot NH_2$, durchsichtige goldgelbe Prismen, die bei 112—114° unter lebhafter Gasentwickelung schmelzen. — α-Diazopropionsäureäthylester, $CH_3\cdot C(N_2)\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$, gelbes, leicht zersetzliches Oel.

Unter der Einwirkung zahlreicher Reagentien verliert der Diazoessigester Stickstoff und an dessen Stelle treten zwei einwerthige Radicale; Kochen mit Wasser liefert Glycolsäureester; mit Alkoholen resultiren Alkylglycolsäureester; mit Säuren (wie Essigsäure) erhält man acetylirte etc. Glycolsäureester; Halogenwasserstoffsäuren liefern halogensubstituirte Fettsäureester, wie $CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$; Halogene ergeben disubstituirte Fettsäureester, wie z. B. $CHJ_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. — Mit vielen ungesättigten Säuren (Acrylsäure, Fumarsäure etc.) bildet der Diazoessigester interessante Condensationsproducte (s. Trimethylen).

Triazoessigsäure, $C_3H_3N_3(CO_2H)_3$, entsteht bei Einwirkung von concentrirtem wässrigen Aetzalkali auf Diazoessigester (durch Polymerisation von 3 Mol. Diazoessigsäure) und krystallisirt aus wässrigen Lösungen mit 3 Mol. Wasser in glänzenden, orangegelben vierseitigen Tafeln. Sie schmilzt, rasch erhitzt, bei 152°; auf dem Platinblech erhitzt, verpufft sie unter Blausäureentwicklung. Die neutralen Alkalisalze lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Der Methylester bildet Täfelchen vom Smp. 167—168°; der Aethylester Prismen vom Smp. 110°; Ammoniak gibt mit dem Ester Triazoacetamid, glänzende unlösliche Blättchen, noch bei 300° beständig. Bei 60° geht die Triazoessigsäure allmählich in Trimethintriazid, $C_3H_6N_6$, über, farblose lange Prismen, Smp. 78°.

Die Triazoessigsäure zerfällt (Curtius 1888) beim Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren unter Aufnahme von 6 Mol. Wasser in Oxalsäure und Hydrazin (Diamid), N_2H_4: $C_3H_3N_3(CO_2H)_3 + 6\ H_2O = 3\ C_2O_4H_2 + 3\ N_2H_4$. (Vgl. B. 22, R. 133; 134; 196)

Nitroverbindungen.

Als Nitroverbindungen bezeichnet man Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe oder anderer Substanzen, in welchen Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe, d. h. den einwerthigen Rest $\cdot NO_2$ der Salpetersäure ersetzt sind, indem der Stickstoff der NO_2-gruppe direct an Kohlenstoff gebunden ist. Von hervorragender praktischer Bedeutung sind die Nitroverbindungen in der aromatischen Reihe und daher besitzen auch die analogen Abkömmlinge der Fettkörper theoretisches Interesse. Letztere, z. B. das Nitromethan $CH_3\cdot NO_2$, wurden (nachdem vereinzelte Repräsentanten schon länger bekannt waren) fast gleichzeitig von V. Meyer und von Kolbe nach bequemen Methoden dargestellt, und dann namentlich seit 1872 von dem Ersteren einer eingehenden Bearbeitung unterworfen.

Die Wichtigkeit der aromatischen Nitrokörper beruht mit auf ihrer bequemen, Darstellungsweise durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Naphtalin; man hat z. B. für Nitrobenzol:

$$C_6H_6 + NO_2\cdot OH = C_6H_5\cdot NO_2 + H_2O.$$

Diese Umsetzung ist nach Konowalow (1892) auch in der aliphatischen Reihe von ausgedehnter Anwendbarkeit. (B. **26**, R. 878; **28**, 1852; **29**, 2199.) Durch Erhitzen von Normalhexan mit Salpetersäure (spec. G. 1·075) auf 130—140° erhält man etwa 50 Proc. der theoretischen Menge von β-Nitrohexan; ebenso verhält sich das Normaloctan. Sehr oft gelangt man in der Fettreihe zum Ziele durch Wechselwirkung von Alkyljodiden und Silbernitrit, ($CH_3J + AgNO_2 = CH_3 \cdot NO_2 + AgJ$), die in der Regel schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Dabei findet jedoch manchmal (besonders bei den höheren primären Alkyljodiden) nicht ausschliesslich oder auch gar nicht Bildung von Nitrokörpern statt, sondern man erhält die isomeren Ester der salpetrigen Säure, es entsteht also z. B. aus Aethyljodid und Silbernitrit Aethylnitrit (Salpetrigsäureäthylester) $C_2H_5 \cdot O \cdot NO$, neben Nitroäthan, $C_2H_5 \cdot NO_2$; die Trennung der beiden Producte ist indessen nicht schwierig, da das Nitroäthan bedeutend höher siedet, als sein Isomeres. Während aus Methyljodid nur Nitromethan sich bildet, liefern secundäre Jodide ein weniger gutes Ergebniss, und sehr geringe Ausbeuten der Nitroderivate erhält man aus tertiären Jodiden. Ueber Synthese der Nitroparaffine vgl. B. **26**, 129.

Die meisten Nitrokörper zersetzen sich beim raschen Erhitzen unter Verpuffung, einzelne unter heftiger Explosion. Von den isomeren Salpetrigsäureestern unterscheiden sie sich dadurch, dass sie nicht wie diese verseifbar sind. Nascirender Wasserstoff reducirt die Nitrogruppe zur Amidogruppe und man erhält dann Amine, z. B.:

$$C_2H_5 \cdot NO_2 + 6H = C_2H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Die **Nitroparaffine**, Nitromethan, $CH_3 \cdot NO_2$, Nitroäthan, $C_2H_5 \cdot NO_2$, sind farblose, in Wasser kaum lösliche, angenehm ätherisch riechende und im Anfang der Reihe unzersetzt flüchtige Substanzen. Da die Nitrogruppe als stark negatives, saures Radical auftritt, so ist ein mit ihr an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom — aber auch nur ein solches — durch Metallatome unter Bildung von Salzen vertretbar. Derartiger Wasserstoff ist in den primären Nitroparaffinen, wie z. B. dem Nitroäthan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, vorhanden, ebenso auch in secundären, wie β-Nitropropan, $(CH_3)_2CH \cdot NO_2$; dagegen nicht mehr in den tertiären, wie tertiärem Nitrobutan, $(CH_3)_3C \cdot NO_2$, und diese letzteren verhalten sich daher Alkalien gegenüber wie indifferente Körper. Demgemäss lösen sich nur die primären und secundären Nitroparaffine in Alkalien auf und werden aus dieser Lösung durch vorsichtigen Säurezusatz wieder gefällt. (Vgl. B. **28**, 202.). Man erhält die Natriumsalze, wenn man den Nitrokörper mit Natriumalkoholat vermischt, als weisse, in Alkohol unlösliche, theilweise sehr explosive Niederschläge, z. B. $CH_3 \cdot CHNa \cdot NO_2$; $(CH_3)_2CNa \cdot NO_2$ u. s. w. Indem Brom oder Chlor leicht an die Stelle des Alkalimetalls treten, resultiren Halogensubstitutionsproducte der Nitroparaffine, wie Bromnitroäthan. $CH_3 \cdot CHBr \cdot NO_2$; β-Bromnitropropan, $(CH_3)_2CBr \cdot NO_2$, das jetzt keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthält. Das Bromnitroäthan ist dagegen eine starke Säure, die mit Leichtigkeit Salze bildet, wie z. B. $CH_3 \cdot CNaBr \cdot NO_2$; in diesem Salz lässt sich nun das Metallatom nochmals durch Chlor oder Brom ersetzen, und man kommt dann zu einem Alkalien gegenüber indifferenten Dibromnitroäthan, $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot NO_2$.

Nach neueren Untersuchungen erscheint übrigens eine vorübergehende Isomerisirung der Nitrokörper bei der Salzbildung nicht ganz ausgeschlossen. Nach Nef (Ann. **270**, 331) wäre z. B. das Natriumnitromethan $CH_2 : NO \cdot ONa$. Vgl. auch B. **29**, 699 u. 2251. —

Die primären, secundären und tertiären Nitroparaffine zeigen gegenüber der salpetrigen Säure ein abweichendes und charakteristisches Verhalten. Die primären Nitrokörper geben beim Vermischen ihrer alkalischen Lösung mit Kaliumnitrit und dem nachherigen Ansäuern (1) die Nitrolsäuren, deren Constitution als Nitro-isonitrosokörper sich namentlich auch aus ihrer Bildung aus einem Dibromsubstitutionsproduct und Hydroxylamin (2) ergibt; man hat so z. B. für die Aethylnitrolsäure die Bildungsgleichungen:

(1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2 + NO \cdot OH = CH_3 \cdot C(N \cdot OH)(NO_2) + H_2O$;
(2) $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot NO_2 + NH_2 \cdot OH = CH_3 \cdot C(N \cdot OH)(NO_2) + 2BrH$.

Diese an und für sich farblosen und gut krystallisirenden Nitrolsäuren sind in Alkalien unter Bildung zersetzlicher, aber eine charakteristische intensiv rothe Färbung besitzender Salze löslich. Besonders in der Wärme spalten sich die Nitrolsäuren in Fettsäuren, Stickstoff und Stickstoffdioxyd:

$$2CH_3 \cdot C(N \cdot OH)(NO_2) = 2CH_3 \cdot CO \cdot OH + NO_2 + 3N.$$

Mischt man die secundären Nitroparaffine bei Gegenwart von Alkali mit Kaliumnitrit und säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheiden sich unter bald verschwindender intensiv blauer Färbung die mit den Nitrolsäuren isomeren Pseudonitrole ab, die man als Nitro-nitrosokörper auffassen kann (vgl. B. **29**, 90):

$$(CH_3)_2CH \cdot NO_2 + NO \cdot OH + (CH_3)_2C(NO)(NO_2) + H_2O.$$

Ueber eine empfindliche Reaction der hochmolecularen primären und secundären Nitrokörper (Rothfärbung von Aether) s. B. **28**, 1851.

In geschmolzenem oder gelöstem Zustande zeigen die Pseudonitrole Blaufärbung. Auf tertiäre Nitroparaffine endlich wirkt salpetrige Säure nicht ein. Nach alledem ist es ein leichtes, die drei Classen der Nitroparaffine von einander zu unterscheiden.

Bromnitroparaffine geben mit KNO_2 und KOH Dinitroparaffine (die man aus den Pseudonitrolen durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung erhält und die auch aus Ketonen bei Einwirkung starker Salpetersäure gewonnen werden); man hat so beispielsweise: $CH_3 \cdot CHBr \cdot NO_2 + KNO_2 + KOH = CH_3 \cdot CK(NO_2)_2 + KBr + H_2O$. In den Halogennitroparaffinen lässt sich das Halogen durch Alkyle ersetzen; so gibt z. B. Chlorpikrin mit Zinkmethyl tertiäres Nitrobutan (B. **26**, 129.).

Nitromethan, $CH_3 \cdot NO_2$. Ausschliessliches Product der Wechselwirkung von $AgNO_2$ und CH_3J; oder aus Kaliumnitrit und chloressigsaurem Kalium in Lösung:

$$CH_2Cl \cdot CO_2K + KNO_2 + H_2O = CH_2(NO_2) \cdot CO_2K + KCl + H_2O = CH_3 \cdot NO_2 + CO_3HK + KCl.$$

Specifisch schweres Oel, Sdp. 101°. Die Schwermetallsalze explodiren heftig. Erhitzen mit Salzsäure spaltet in Ameisensäure und Hydroxylamin (vgl. B. **20**, 531).

Methylnitrolsäure, $CH(N \cdot OH)(NO_2)$. Zersetzliche Nadeln. Smp. 64°.

Nitroform (Trinitromethan), $CH(NO_2)_3$. (Schischkow). Aus mehreren Substanzen mit NO_3H. Am leichtesten aus Trinitroacetonitril durch Kochen mit Wasser: $C(NO_2)_3 \cdot CN + 2H_2O = C(NO_2)_3 \cdot NH_4 + CO_2$, und Zersetzen des Ammoniumsalzes durch Schwefelsäure. Wasserlösliche Krystalle; Smp. 15°. Starke Säure. Explodirt beim Erhitzen.

Tetranitromethan. $C(NO_2)_4$. Aus Nitroform und Salpeterschwefelsäure. Smp. 13°. Siedet unzersetzt bei 126°. Lässt sich nicht entzünden.

Trichlornitromethan (Chlorpikrin), $CCl_3(NO_2)$. Aus vielen Chlorsubstitutionsproducten mit Salpetersäure, oder aus Nitroproducten (Nitromethan, Pikrinsäure etc.) mit Chlor oder Chlorkalk. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit; Sdp. 112°. Spec. Gew. 1·69 bei 0°. Tribromnitromethan (Brompikrin). $CBr_3(NO_2)$. Prismen. Smp. 10°.

Nitroäthan, $C_2H_5 \cdot NO_2$. Flüssigkeit; Sdp. 113—114°. Spec. Gew. 1·06 bei 10°.

Aethylnitrolsäure, $CH_3 \cdot C(N \cdot OH)(NO_2)$. Glänzende lange Krystalle. Smp. 82°.

α-Nitropropan. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Flüssig; Sdp. 125—127°. Propylnitrolsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH)(NO_2)$. Prismen, Smp. 60°. — β-Nitropropan, secundäres $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Flüssig; Sdp. 115—118°. Propylpseudonitrol, von der Formel $CH_3 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_3$. Monocline Krystalle. Smp. 76°; als Flüssigkeit tiefblau.

α-Nitrobutan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Sdp. 151—152°; Spec. Gew. 0·995 bei 0°. — β-Nitrobutan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Sdp. ca. 140°. Butylpseudonitrol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_3$. Weisse Prismen, bei 58° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzend. — α-Nitroisobutan, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Sdp. ca. 140°. — Tertiäres Nitrobutan, $(CH_3)_3C \cdot NO_2$. Indifferentes Oel, zwischen 125—127° siedend.

Dinitrohexan, $C_6H_{12}(NO_2)_2$, aus Methylhexylketon und Salpetersäure. Sdp. 212°.

β-Nitrohexan, $CH_3(CH_2)_3CH(NO_2) \cdot CH_3$. Durch Erhitzen von Normalhexan mit Salpetersäure sp. G. 1·075; im Einschmelzrohr auf 130—140° entstehen 50 Proc. β-Nitrohexan. Sdp. 176°. $D_0^0 = 0{\cdot}9509$; $D_0^{20} = 0{\cdot}9357$. Dieses Nitrohexan löst sich in concentrirter Kalilauge. Die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkohol. Lösung im Wasserbade liefert β-Hexylamin sowie Methylbutylketon.

α-Nitrooctan, $C_8H_{17}(NO_2)$, aus Octyljodid und $AgNO_2$. Sdp. 205—212°.

β-Nitrooctan, $C_8H_{17}(NO_2)$, aus Normaloctan und verd. Salpetersäure bei 130°.

Nitroalkohole. Nitromethan und Acetaldehyd addiren sich in Gegenwart von Aetzkali zu Nitroisopropylalkohol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Sdp. 112° bei 30 *mm*; $D_{18} = 1.191$; erstarrt bei — 60° krystallinisch (B. **28**, R. 607.).

Salpetrigsäureester $C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot NO$.

Die mit den Nitroparaffinen isomeren Salpetrigsäureester oder Nitrite der Alkoholradicale werden dargestellt, indem man Stickstofftrioxyd (das gasförmige Anhydrid der salpetrigen Säure) N_2O_3 in den Alkohol einleitet (z. B. $2C_2H_5 \cdot OH + N_2O_3 = 2C_2H_5 \cdot O \cdot NO + H_2O$), oder indem man zu der Lösung eines Alkohols und Natriumnitrit Salzsäure zufliessen lässt und dann destillirt. Neben den Nitroparaffinen entstehen sie aus Alkyljodiden und Silbernitrit; ferner aus Salpetersäure und Alkoholen, da die letzteren immer einen Theil der Säure zu salpetriger Säure reduciren. Die Salpetrigsäureester bilden im Wasser kaum lösliche, angenehm riechende Flüssigkeiten, die durch Alkalien sofort verseift werden ($C_2H_5 \cdot O \cdot NO + KOH = C_2H_5 \cdot OH + KO \cdot NO$) und den Rest der salpetrigen Säure so leicht austauschen, dass man sie bei manchen Umsetzungen an Stelle der freien salpetrigen Säure verwendet.

Salpetrigsäuremethylester, Methylnitrit, $CH_3 \cdot O \cdot NO$, Gas, unterhalb — 12° gelbliche Flüssigkeit. Aethylnitrit, $C_2H_5 \cdot O \cdot NO$, fruchtähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. + 17°; $D_{16} = 0{\cdot}900$. Propylnitrit, $C_3H_7 \cdot O \cdot NO$; der normale Ester siedet bei 57°, der Isopropylester bei 45°. Butylnitrit, $C_4H_9 \cdot O \cdot NO$; den vier Alkoholen entsprechen das normale Nitrit, Sdp. 75°; das Isobutylnitrit, Sdp. 67°; das secundäre Nitrit, Sdp. 68°; das tertiäre Nitrit, Sdp. 63°. Isoamylnitrit, $C_5H_{11} \cdot O \cdot NO$. Zur Darstellung lässt man die Mischung von 3 Th. Amylalkohol mit 3 Th. SO_4H_2 in eine Lösung von 2·1 $NaNO_2$ in 1·5 H_2O fliessen und destillirt. Sdp. ca. 95°; spec. Gew. 0·9. Wie bei den tieferen Homologen sind die überhitzten Dämpfe explosiv. Methyl- oder Aethylalkohol geben, mit Amylnitrit erhitzt, Methyl- oder Aethylnitrit.

Salpetersäureester $C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot NO_2$.

Die Salpetersäureäthylester oder Nitrate der Alkoholradicale gewinnt man direct aus Salpetersäure und dem betreffenden Alkohol (z. B. $C_2H_5 \cdot OH + NO_2 \cdot OH = C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2 + H_2O$), indem man die nebenher (durch Reduction von Salpetersäure) gebildete salpetrige

Säure mit Harnstoff zerstört. In manchen Fällen nimmt man die Esterificirung auch durch Eintragen des Alkohols in kaltgehaltene Salpeterschwefelsäure vor (bei Glycerin, Cellulose etc.). Die Nitrate der einwerthigen Alkohole bilden farblose, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die mit grosser Heftigkeit explodiren, wenn man sie über ihren Siedepunkt erhitzt; die Nitrate der mehrwerthigen Alkohole sind zum Theil tiefschmelzende oder feste Körper, die in der Sprengtechnik eine ausgedehnte Verwendung finden.

Ester einwerthiger Alkohole.

Salpetersäuremethylester, Methylnitrat, $CH_3 \cdot O \cdot NO_2$. Sdp. 66°; $D_{22} = 1{\cdot}182$. Explodirt durch Erhitzen oder Stoss heftig, und wird daher nicht mehr wie früher in der Farbindustrie benutzt. Aethylnitrat, $C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$. Explodirbare Flüssigkeit. Sdp. 87°; $D_{20} = 1{\cdot}109$. Propylnitrat, $C_3H_7 \cdot O \cdot NO_2$. Sdp. 110·5°. Isopropylnitrat, $C_3H_7 \cdot O \cdot NO_2$. Sdp. 101—102°. Isobutylnitrat, $C_4H_9 \cdot O \cdot NO_2$. Sdp 123°. Isoamylnitrat, $C_5H_{11} \cdot O \cdot NO_2$. Sdp. 130°.

Die Ester zweiwerthiger Alkohole, wenig bekannt, sind unlösliche, explodirbare Flüssigkeiten.

Von den Salpetersäureestern mehrwerthiger Alkohole sind, als ausgezeichnet durch die praktische Verwendbarkeit ihrer Explosionswirkung, diejenigen des Glycerins und der Cellulose hervorzuheben.

Salpetersäureglycerinester, Nitroglycerin, Nobel's Sprengöl, $CH_2(O \cdot NO_2) \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2(O \cdot NO_2)$. Zur Darstellung lässt man in eine durch äussere Wasserkühlung kalt gehaltene Mischung von 1 vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) und 2 vol. Schwefelsäure (spec. Gew. 1·84) reines Glycerin unter Umrühren langsam einfliessen, wobei die Temperatur keinesfalls 30° übersteigen darf. Das Nitroglycerin schwimmt schliesslich als obere Schicht auf der schweren Säuremischung. Man hebt ab und wäscht das Product mit Wasser und Sodalösung; auch aus der Säuremischung scheidet man das dort suspendirte Nitroglycerin durch Wasserzusatz ab. Einfacher noch ist es, wenn man die Mischung des Glycerins mit den Säuren, ohne die Schichten zu trennen, in ein Reservoir mit Wasser einfliessen lässt.

Reines Nitroglycerin, dessen Namen insofern ungeeignet erscheint, als es ein Ester, aber keine eigentliche Nitroverbindung ist, bildet ein farbloses oder schwach gelbliches Oel vom spec. Gew. 1·60 bei 15°, welches sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, dagegen leicht in Aether und Holzgeist löst. Bei starker Abkühlung erstarrt es zu langen Nadeln, die bei + 11° wieder schmelzen. Verflüchtigt sich unter 15 *mm* lebhaft bei 150°. Geschmack brennend süsslich; giftig und schon durch seinen Dampf schwindelerregend. Nur in reinem Zustande ist es beim Aufbewahren haltbar. Durch Alkalien wird es in Glycerin und Salpetersäure zerlegt. Kleinere Quantitäten des Präparats brennen, durch eine Flamme entzündet, gewöhnlich ohne Explosion mit prasselnder Flamme ab; rasch auf 180° erhitzt, oder durch Stoss oder Schlag, oder unter Vermittlung eines Knallquecksilberzünders explodirt es dagegen äusserst heftig. Als gefährlich ist besonders das gefrorene Nitroglycerin zu bezeichnen; sein Aufthauen, das erforderlich ist, da es oft nur unvollständig explodirt, erfordert die grösste Vorsicht.

Um zufällige Explosionen möglichst zu vermeiden, verwendet man das Nitroglycerin, nach Nobel, mit Kieselguhr vermischt als „Dynamit". Kieselguhr (Infusorienerde)

saugt in Folge ihrer Porosität das Dreifache ihres Gewichts an Nitroglycerin auf und den so erhaltenen Teig bringt man in Patronen aus Pergamentpapier. Entzündet, brennen solche Dynamitpatronen fast stets ruhig ab; ihre Explosion lässt sich nicht direct, sondern nur mit Hilfe von Knallquecksilber (das man in ein Kupferhütchen einfüllen und mit den Drähten eines Inductionsapparats verbinden kann) bewirken. Durch Zusatz von 7—8 Proc. Schiessbaumwolle, bei 50° wird das Nitroglycerin in eine gelatineartige Masse, die Sprenggelatine, verwandelt, die eines der energischsten heutigen Sprengmittel bildet, bei ihrer Benützung aber weniger gefährlich ist, als das Nitroglycerin und auch unter Wasser gebraucht wird.

Nitroerythrit, $C_4H_6(O \cdot NO_2)_4$, Smp. 61°. Entsteht beim Lösen des vierwerthigen Alkohols Erythrit in rauchender Salpetersäure. Durch Schlag heftig explodirend.

Cellulosenitrate. Man kennt ein Cellulosedinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$ und alle Zwischenstufen bis hinauf zum Hexanitrat $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$, worunter die als Collodiumwolle und Schiessbaumwolle bezeichneten Präparate. Als wahre Salpetersäureester der Cellulose werden dieselben durch Alkalien leicht verseift.

Trägt man 1 Thl. Baumwolle in ein auf etwa 30° erwärmtes Gemisch von 20 Thl. gepulvertem Salpeter und 30 Thl. Schwefelsäure (1·835) ein und wäscht nach 24-stündigem Stehenlassen mit viel Wasser, so erhält man das Cellulosetetranitrat, $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$. „Colloxylin", meist mit Pentanitrat gemengt, welches sich in Aetherweingeist (6—8 Thl. Aether, 1 Thl. Alkohol) leicht löst und so als Collodium in der Photographie, zum Verkleben von Wunden u. s. w. verwendet wird.

Lässt man Baumwolle einen Tag lang in einem Gemisch von 1 vol. Salpetersäure (1·5) mit 3 vol. Schwefelsäure (1·85) stehen, wäscht dann mit Wasser und zur Entfernung der tieferen Nitrate mit Aetherweingeist (3 : 1), so erhält man das in Aether und Weingeist nicht lösliche Hexanitrat, $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$, „Pyroxylin", welches der Baumwolle zwar äusserlich noch vollkommen gleicht, aber weit brüchiger ist, sich bei ca. 160° entzündet und sehr leicht explodirt. In lockerem Zustande angezündet brennt das Pyroxylin ruhig ab. Schiesspulver entzündet es dabei nicht. Seine Anwendung in der Sprengtechnik ist von Wichtigkeit; die Explosion erfolgt durch Percussion; in den Torpedos vermittelst Knallquecksilbers. Wegen seiner explosiven Eigenschaften wird Pyroxylin am sichersten in angefeuchtetem Zustande aufbewahrt.

Nitrosonitrite (Nitrosite) und Nitrosonitrate (Nitrosate).

Solche von Wallach gelegentlich seiner Untersuchungen über die Terpene näher studirten Verbindungen bilden sich auch aus Olefinen bei Einwirkung von N_2O_3 oder N_2O_4, und enthalten neben der Isonitrosogruppe noch den Rest der salpetrigen oder der Salpetersäure:

$$C_5H_{10} + N_2O_3 = C_5H_9(N \cdot OH)(O \cdot NO) \text{ (Amylennitrosit).}$$
$$C_5H_{10} + N_2O_4 = C_5H_9(N \cdot OH)(O \cdot NO_2) \text{ (Amylennitrosat).}$$

Ein Nitrosat lässt sich auch darstellen durch Zusammenwirken von Amylnitrit und Salpetersäure auf ein Olefin. Wendet man hierbei, statt der Salpetersäure, Salzsäure an, so erhält man Nitrosochloride, $C_5H_9(N \cdot OH)(Cl)$. Die Nitrosate, wie auch die Nitrosite, sind überaus reactionsfähig und tauschen die Nitrat-, resp. die Nitritgruppe mit Leichtigkeit gegen andere Gruppen um, wie z. B. gegen NH_2, NHR, NR_2, wobei Nitrolamine entstehen.

Amylennitrosat, $C_5H_9(N \cdot OH)(O \cdot NO_2)$. Aus 11 cc. Amylen (Sdp. 36—38°), 10 c.c. Eisessig, 15 c.c. Amylnitrit erhält man durch allmählichen Zusatz von 7·5 c.c. Salpetersäure (spec. Gew. 1·39) 10 gr. reines Nitrosat, das aus Benzol in Würfeln, Smp. 97°, krystallisirt. Auch in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich. Gibt mit Anilin

in alkoholischer Lösung. Amylennitrolanilin, $C_5H_9(N\cdot OH)(NH\cdot C_6H_5)$. Smp. 141°, das sich sowohl in verdünnten Säuren, wie Alkalien, aber nicht in Wasser auflöst; Kochen mit concentrirter Salzsäure spaltet in Hydroxylamin und ein Ketoanilid $O:C_5H_9\cdot NH\cdot C_6H_5$, Smp. 61—62°. Amylennitrosat gibt mit CNK das Isonitrosocyanid $C_5H_9(N\cdot OH)\cdot CN$, Smp. 99—100°, das beim Verseifen eine Säure $C_5H_9(N\cdot OH)(CO_2H)$, Smp. 96°, liefert. Man hat: Nitrosat: $(CH_3)_2C(O\cdot NO_2)\cdot C(N\cdot OH)\cdot CH_3$. Nitril: $(CH_3)_2C(CN)\cdot C(N\cdot OH)\cdot CH_3$. (B. **20**, R. 638; **21**, R. 622; **22**, R. 16; **27**, 442.)

Nitramine.

Diese Verbindungen, welche die Nitrogruppe an Stickstoff gebunden enthalten (wie dieses für die Nitrosogruppe in den Nitrosaminen S. 351 der Fall ist) wurden von Franchimont seit 1883 dargestellt. Erwähnt seien hier von den zahlreichen Substanzen, die durch Einwirkung von Salpetersäurehydrat auf verschiedene Amidderivate erhalten werden können, nur: Methylnitramin, $CH_3\cdot NH\cdot NO_2$, aus Methylcarbaminsäuremethylester, $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$ (Sdp. 158°). Das Nitramin schmilzt bei 38°, besitzt saure Eigenschaften und geht durch Behandlung mit Jodmethyl und Kalilauge in Dimethylnitramin, $(CH_3)_2\cdot N\cdot NO_2$, über, das bei 57° schmilzt; aus Dimethylaminnitrat mit Essigsäureanhydrid. Aethylnitramin, $C_2H_5\cdot NH\cdot NO_2$ Smp. 3°, aus Aethylcarbaminsäureester, $C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. Durch Reduction liefern die Nitramine, gleich den Nitrosaminen, die entsprechenden Hydrazine. (B. **29**, R. 94.)

Nitraminessigsäure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ lange Nadeln, Smp. 104° (B. **29**, 1680.).

Nitroharnstoff, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$, aus Harnstoffnitrat durch concentrirte Schwefelsäure; weisses Pulver, das sich wie eine starke Säure verhält.

Nitrourethan, $C_2H_5O\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$, aus Urethan mit Salpeterschwefelsäure; dient zur Darstellung von Nitramid $NH_2\cdot NO_2$ (B. **29**, R. 78.).

Neueste Litteratur über Nitramine s. B. **29**, R. 424.

Ueber Isonitramine vgl. B. **27**, 1507; 3291; über die zweibasischen, gut krystallisirte Salze bildenden Isonitraminfettsäuren, B. **28**, 1785 und 2297.

Knallsäure und ihre Salze.

Die bisher nicht in freiem Zustande isolirte **Knallsäure**, $C_2H_2N_2O_2$, ist die Muttersubstanz der knallsauren Salze (Fulminate), unter denen namentlich das Quecksilbersalz wegen seiner explosiven Eigenschaften ausgedehnte technische Verwendung findet.

Durch Erhitzen von Silber- oder Quecksilbernitrat mit Alkohol und überschüssiger Salpetersäure erhielt Howard (1800) krystallinische, leicht verpuffende Abscheidungen, das Knallsilber und das Knallquecksilber. Dass diese Salze mit den Cyanaten isomer sind, wurde 1823 von Liebig festgestellt und von Gay-Lussac bestätigt. In Betreff der Constitution der Knallsäure nahmen die letzteren an, der Stickstoff sei in Form von Cyan in derselben vorhanden; Gerhardt und Laurent betrachteten sie als Nitroderivat, und Kekulé sprach sie als Nitroacetonitril, $CH_2(NO_2)(CN)$ an. Diese Formel stützte sich auf die Spaltbarkeit des unter Wasser befindlichen Knallquecksilbers durch Chlor in Chlorpikrin, Chlorcyan und Quecksilberchlorid. Salzsäure verwandelt jedoch die Fulminate zunächst in das schön krystallisirende aber sehr flüchtige und zersetzliche Formylchloridoxim $CH(NOH)Cl$, (Scholl, Nef), das sich einerseits quantitativ wieder in Fulminate zurückverwandeln lässt, andererseits durch weitere Einwirkung von Salzsäure glatt in Ameisensäure und Hydroxylamin zerlegt wird. Hiernach ist die Knall-

säure vielleicht das Oxim des Kohlenoxyds, Carbyloxim : C : NOH; indessen sind auch die Formeln C(NOH) : C(NOH) und $\overline{O}\cdot\overline{N} : CH : CH : \overline{N}\cdot\overline{O}$ in Vorschlag gebracht worden. B. **26**, 1403; B. **27**, 2817; R. 745).

Knallquecksilber, $C_2N_2O_2Hg$. Zur Darstellung löst man 1 Thl. Quecksilber, bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·34 und fügt diese Lösung unter fortwährendem Umschütteln zu 10 Thl. 90-procentigen Alkohols, der sich in einem sehr geräumigen Glaskolben befindet; beginnt die Reaction nicht von selbst, so erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade bis sich Gasbläschen zeigen und stellt ihn sodann bis zum Ablauf der stürmischen Reaction zweckmässig in's Freie. Man kann das krystallinisch ausgeschiedene Knallquecksilber aus heissem Wasser umkrystallisiren (in der Kälte löst es sich nur wenig), und erhält es so in zarten, seidenglänzenden Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Es ist sehr giftig. Getrocknet verpufft es heftig durch Erhitzen, Reiben oder Schlag, sowie durch Berührung mit conc. Schwefelsäure. Man benützt das Knallquecksilber zum Füllen der (kupfernen) Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. w. Seine Zersetzung durch Salzsäure ist zur Darstellung von Hydroxylamin geeignet:

$$C_2N_2O_2Hg + 2\,HCl + 4\,H_2O = 2\,H\cdot CO\cdot OH + 2\,NH_2\cdot OH + HgCl_2.$$

Knallsilber, $C_2N_2O_2Ag_2$. Farblose, undurchsichtige, glänzende Nadeln. Noch explosiver als Knallquecksilber. Aus seiner heissen Lösung erhält man mit 1 Mol. ClK das leicht lösliche Doppelsalz $C_2N_2O_2AgK$, aus dessen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure das saure Silbersalz pulverig ausfällt.

Trinitroacetonitril, $C(NO_2)_3\cdot CN$, aus fulminursaurem Kalium mit Salpeterschwefelsäure. Flüchtige Krystallmasse; schmilzt bei 41·5° und explodirt bei 200°. Lässt sich in Dinitroacetonitril, $CH(NO_2)_2\cdot CN$ überführen. Fulminursäure, $C_3H_3N_3O_3$, verpuffende Krystallmasse. Einbasische Säure, deren Alkalisalze aus Knallquecksilber durch Kochen mit wässrigen Chloralkalium entstehen. Die Constitution der Fulminursäure ist noch ganz unbekannt.

Schwefelhaltige Verbindungen.

Den vier Organogenen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff kommt in der Chemie des Kohlenstoffs von allen übrigen Elementen wohl der Schwefel an Bedeutung am nächsten. Der Schwefel tritt in der unbelebten Natur vorzugsweise als schwefelsaures Salz der Alkalien und alkalischen Erden auf. Derartige Verbindungen gelangen in die Pflanze und nehmen dort, neben den Organogenen, wesentlichen Antheil am Zustandekommen der Eiweisskörper. Es sind das diejenigen Substanzen, welche den Hauptbestandtheil jeder pflanzlichen und thierischen Zelle bilden, und daher für den Menschen die unentbehrlichsten Nahrungsmittel. Indem das Eiweiss im Thierkörper oxydirt und gespalten wird, geht der Schwefel wieder in seine höchste Oxydationsstufe, die Schwefelsäure über; an Alkalien gebunden, verlässt diese den animalischen Organismus, um so wiederum in den allgemeinen Kreislauf einzutreten.

Unsere Kenntnisse gestatten es indessen noch nicht, das Schwefelatom in seinen Beziehungen zu den übrigen Elementen auf jedem Schritte dieses für uns so wichtigen Kreislaufs zu verfolgen. Wohl aber kennt

man eine grosse Anzahl von Schwefelverbindungen, die in praktischer oder theoretischer Hinsicht das Interesse in Anspruch nehmen.

Von den Alkoholen und Aethern, den Aldehyden und Acetonen, sowie von den Säuren leiten sich schwefelhaltige Verbindungen durch Ersatz der Sauerstoffatome gegen ein Schwefelatom ab, z. B.:

$C_nH_{2n+1}\cdot SH$	$C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot C_nH_{2n+1}$
Thioalkohole Mercaptane	Thioaether Alkylsulfide
$C_nH_{2n+1}\cdot CHS$	$C_nH_{2n+1}\cdot CS\cdot C_nH_{2n+1}$
Thioaldehyde	Thioacetone

Ausser derartigen Verbindungen des Schwefels, welche mit denen des Sauerstoffs vergleichbar sind, kennt man noch solche, in denen das Schwefelatom nicht zweiwerthig, wie im Schwefelwasserstoff SH_2, sondern mit einer höheren Valenz auftritt, und solche, in denen die Fähigkeit der Schwefelatome, sich untereinander zu verketten, zur Geltung kommt.

Die Alkylsulfide vereinigen sich direct mit Alkyljodiden etc. zu Sulfinverbindungen, in denen ein vierwerthig fungirendes Schwefelatom mit vier einwerthigen Radicalen verbunden ist:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot C_nH_{2n+1} \\ + C_mH_{2m+1}\cdot J \end{matrix} = \begin{matrix} C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1}\cdot J \end{matrix}$$

Die Alkylsulfide nehmen auch direct Sauerstoff auf, und man gelangt so zu den Sulfoxyden und Sulfonen mit 4, resp. 6werthigem Schwefelatom:

$\begin{matrix} C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot O \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_nH_{2n+1}\cdot S(O)_2 \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}$
Sulfoxyde	Sulfone

Befindet sich die SO_2-gruppe der Sulfone nur mit einem Alkyl in Verbindung, so gelangt man zu den Sulfinsäuren, wenn die Sättigung des Molecüls durch ein Wasserstoffatom, und zu den Sulfonsäuren, wenn diese Sättigung durch eine Hydroxylgruppe erfolgt:

$C_nH_{2n+1}\cdot SO_2\cdot H$	$C_nH_{2n+1}\cdot SO_2\cdot OH$
Alkylsulfinsäuren	Alkylsulfonsäuren

Vor dem Sauerstoff zeichnen sich die Atome des Schwefels durch die Fähigkeit aus, sich unter einander zu verketten; dieses ist besonders der Fall in den Disulfiden $C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot S\cdot C_nH_{2n+1}$, die leicht aus 2 Mol. eines Mercaptans in Folge von H-austritt entstehen.

Die einfachsten, aber darum in mehrfacher Beziehung nicht weniger wichtigen Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs, wie Schwefelkohlenstoff CS_2, Kohlenoxysulfid COS, u. s. f. pflegt man, wie den Kohlenstoff selbst, in der „Anorganischen Chemie" abzuhandeln.

Mercaptane (Thioalkohole, Alkylsulfhydrate).

Die Thioalkohole, in denen die Hydroxylgruppe der gewöhnlichen Alkohole durch eine Sulfhydrylgruppe ersetzt ist, bilden im Anfang der homologen Reihe $C_nH_{2n+1}\cdot SH$ flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten von widerlichem, lauchartigem Geruch. Von den Alkoholen

unterscheiden sie sich durch ein grösseres Vermögen, Salze zu bilden, indem sie sich nicht nur in wässrigen Alkalien leicht lösen, sondern auch mit Schwermetallen, wie Kupfer, Blei, Quecksilber, beim Zusatz von deren Acetaten zu ihrer alkoholischen Lösung gut charakterisirte Salze liefern — woher der Name „Mercaptan" (von mercurium captans). Mit concentrirter Schwefelsäure liefern die Mercaptane keine Aetherschwefelsäuren wie die Alkohole, sondern werden zu Disulfiden (s. u.) oxydirt, in welche sie übrigens auch schon durch die Wirkung des Luftsauerstoffs übergehen, während concentrirte Salpetersäure in Sulfonsäuren (s. u.) überführt. Die Chloride dieser Sulfosäuren, wie $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$, werden umgekehrt durch nascirenden Wasserstoff wieder zu Mercaptanen reducirt.

Aus den Alkoholen lassen sich die Mercaptane, obwohl in nicht sehr glattem Reactionsverlauf, direct mit P_2S_5 gewinnen. — Zur Darstellung erhitzt man (1) Halogenalkyle mit alkoholischem KSH unter Druck (in Autoclaven) oder man destillirt (2) aetherschwefelsaure Salze mit einer concentrirten überschüssigen wässrigen Lösung von KSH:

(1) $C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5 \cdot SH + KCl.$

(2) $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + KSH = C_2H_5 \cdot SH + SO_2(OK)_2.$

Methylmercaptan, $CH_3 \cdot SH$. Bildet sich bei der Gährung von Eiweiss unter Luftabschluss und ist daher auch in den menschlichen Darmgasen enthalten. Leicht künstlich darstellbar. Sdp. + 6°. Perchlormethylmercaptan. $CCl_3 \cdot SCl$, durch Chlorirung des Schwefelkohlenstoffs (in Gegenwart von Jod); gelbes, unangenehm riechendes Oel; Sdp. 147°—148°; $D_{13} = 1.71$. Gibt mit fein zertheiltem Silber oder mit $SnCl_2$ Thiophosgen $CSCl_2$, Sdp. 73°.

Aethylmercaptan, $C_2H_5 \cdot SH$ (Zeise 1833.) Diese Substanz, das gewöhnliche „Mercaptan" bildet eine farblose, höchst widerlich riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Sdp. 36°; $D_{20} = 0{\cdot}839$. Das Mercaptan wird neuerdings zur Fabrication des Sulfonals benutzt. Das Quecksilbermercaptid, $(C_2H_5 \cdot S)_2Hg$, bildet aus Alkohol glänzende Blättchen, Smp. 76—77°. Bleimercaptid, $(C_2H_5 \cdot S)_2Pb$, gelber Niederschlag.

Propylmercaptane, $C_3H_7 \cdot SH$: 1) Normales —, Sdp. 68°. 2) Isopropyl —, Sdp. 57—60°. Butylmercaptane, $C_4H_9 \cdot SH$. 1) Norm. Butyl —, Sdp. 97°. 2) Isobutyl —, Sdp. 88°. 3) Sec. Butyl —, Sdp. 85°. 4) Tertiärbutyl —. Sdp. 65—67°. Die höheren Mercaptane, nur wenig bekannt, sind feste Körper.

Ein ungesättigtes Mercaptan ist Allylmercaptan, $C_3H_5 \cdot SH$; flüssig; Sdp. 90°.

Zweiwerthige Mercaptane oder Thioglycole.

Ein Methylenmercaptan (Thiomethylenglycol), $CH_2(SH)_2$, entsteht anscheinend aus Thioformaldehyd und Schwefelwasserstoff, wurde indessen noch nicht isolirt.

Aethylenmercaptan (Thioaethylenglycol), $CH_2(SH) \cdot CH_2(SH)$, aus Aethylenbromid und alkoholischem KSH. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 146°. Im Verhalten dem Mercaptan ähnlich. — Monothioäthylenglycol, $CH_2(SH) \cdot CH_2(OH)$, flüssig; aus Chlorhydrin $C_2H_4(OH)Cl$ und KSH.

Alkylsulfide (Thioaether).

Die Alkylsulfide, $C_nH_{2n+1} \cdot S \cdot C_nH_{2n+1}$, werden (entsprechend den Alkylsulfhydraten), aus Halogenalkylen oder ätherschwefelsauren Salzen und Kaliumsulfid, oder Halogenalkylen und Mercaptiden gewonnen:

$$2C_2H_5J + K_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + 2KJ.$$
$$2C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + K_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + 2\,SO_4K_2.$$
$$C_2H_5J + C_2H_5 \cdot S \cdot Na = C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + NaJ.$$
$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + C_2H_5 \cdot S \cdot Na = C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5 + SO_4KNa.$$

Nach den letzteren Umsetzungen sind auch Alkylsulfide mit zwei verschiedenen Radicalen darstellbar. — Die Sulfide bilden farblose, specifisch leichte, in Wasser unlösliche, destillirbare Flüssigkeiten von widerlichem Geruch; sie enthalten keinen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Dagegen vereinigen sie sich mit Metallsalzen zu Doppelverbindungen wie z. B. $(CH_3)_2S \cdot HgCl_2$, verbinden sich mit Brom zu Dibromiden, wie $(CH_3)_2SBr_2$, mit Sauerstoff zu Sulfoxyden (s. u.), die durch weitere Oxydation in Sulfone übergehen.

Methylsulfid, $CH_3 \cdot S \cdot CH_3$. Bei 37·5° siedende Flüssigkeit. Addirt Br_2, $HgCl_2$ etc. Aethylsulfid (Schwefeläthyl), $C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$. Sdp. 92°. Addirt Br_2, $HgCl_2$ etc. Normalpropylsulfid, $C_3H_7 \cdot S \cdot C_3H_7$. Sdp. 142°. Isopropylsulfid siedet bei 120·5°. Normalbutylsulfid, $C_4H_9 \cdot S \cdot C_4H_9$. Sdp. 182°. Isobutylsulfid siedet bei 171°. — Vinylsulfid, $CH_2 : CH \cdot S \cdot CH : CH_2$. Wesentlicher Bestandtheil des Oels von Allium ursinum; Sdp. 101°; spec. Gew. 0·912. Allylsulfid, $C_3H_5 \cdot S \cdot C_3H_5$, bei 140° siedendes Oel, bildet einen Bestandtheil des Knoblauchöls (aus Allium sativum), woher das Radical C_3H_5 seinen Namen erhielt (Vgl. jedoch B. **25**, R. 910). Aus Allyljodid durch K_2S. Gibt mit alkoholischem Silbernitrat eine krystallisirbare Verbindung $(C_3H_5)_2S \cdot 2NO_3Ag$.

Als Sulfide zweiwerthiger Mercaptane zu betrachten sind die Sulfurane: Aethylsulfuran, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH : CH_2$, Sdp. 215°.

Von praktischem Interesse sind die gleichfalls hierhergehörigen Mercaptale und Mercaptole (Baumann 1885): erstere entstehen durch Condensation von Mercaptanen, in Gegenwart von Chlorzink oder Salzsäure, mit Aldehyden; die letzteren ebenso aus Acetonen, z. B.:

$$CH_3 \cdot CHO + 2C_2H_5 \cdot SH = CH_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2 + H_2O.$$

Aethylidenmercaptal, $CH_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$, specifisch leichtes Oel, Sdp. 186°. Acetonmercaptol, $(CH_3)_2C(S \cdot C_2H_5)_2$, aus Aceton und Mercaptan; mit Umgehung des letzteren, durch seinen Geruch äusserst lästigen Körpers, wenn man äthylunterschwefligsaures Salz in Gegenwart von Aceton mit Salzsäure behandelt (wobei das frischentstandene Mercaptan sich sofort mit dem Aceton condensirt). Das Aceton- oder Dimethyldiäthylmercaptol siedet bei 190°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es das als Schlafmittel wichtige Sulfonal (s. d.).

Alkyldisulfide.

Die Alkyldisulfide $C_nH_{2n+1} \cdot S \cdot S \cdot C_nH_{2n+1}$ entstehen beim Erwärmen von Halogenalkylen oder ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumdisulfid; ferner durch Oxydation von Mercaptanen vermittelst conc. Schwefelsäure, Einwirkung von Jod auf die Mercaptide, Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf Mercaptane, oder auch durch den Sauerstoff der Luft; z. B.:

$$2C_2H_5 \cdot SNa + J_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5 + 2JNa.$$

Die Disulfide sind in Wasser unlösliche, destillirbare Substanzen von unangenehmem Geruch. Durch Reductionsmittel gehen sie wiederum leicht in Mercaptane über. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert Thiosulfonsäureester, wie $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$.

Methyldisulfid, $CH_3 \cdot S \cdot S \cdot CH_3$, bei 112° siedendes Oel, schwerer als Wasser. Aethyldisulfid, $C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$, bei 153° siedende Flüssigkeit. Normalpropyldisulfid, $C_3H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_3H_7$, siedet bei 192·5°. Isopropyldisulfid, Sdp. 174·5°. Isobutyldisulfid, $C_4H_9 \cdot S \cdot S \cdot C_4H_9$, Sdp. 220°. Isoamyldisulfid, $C_5H_{11} \cdot S \cdot S \cdot C_5H_{11}$, Sdp. 250°.

Sulfinverbindungen.

Die Alkylsulfide vereinigen sich, wie mit anderen Substanzen, so auch mit Alkyljodiden zu krystallisirenden Sulfinverbindungen:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = (C_2H_5)_3S^{IV}J \text{ [Triäthylsulfinjodid]},$$

welche sich wie Salze verhalten, deren einwerthiges Radical, wie $(C_2H_5)_3S$—, analog der Teträthylammoniumgruppe $(C_2H_5)_4N$—, stark basische Eigenschaften besitzt (Oefele 1844). Aus den Sulfinjodiden erhält man durch feuchtes Silberoxyd die freien Basen, z. B. das Triäthylsulfinoxydhydrat, $(C_2H_5)_3S^{IV}(OH)$, eine krystallinische, leicht lösliche und zerfliessliche Substanz von stark alkalischer Reaction, die aus den Lösungen der Schwermetalle Metalloxyde ausfällt, das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und aus der Luft Kohlendioxyd aufnimmt — in ihrem Verhalten also vollständig an die Alkalien erinnert.

Die stark basischen Eigenschaften und das Gesammtverhalten der Sulfinverbindungen lassen sich nicht durch eine Formulirung derselben als Molecularverbindungen wie z. B. $(C_2H_5)_2S \cdot C_2H_5(OH)$ mit zweiwerthigem Schwefelatom, deuten; man muss sie vielmehr als atomistische Verbindungen mit vierwerthigem Schwefelatom auffassen. Hierfür, sowie für die Gleichheit der vier Valenzen, spricht auch die neuerdings nachgewiesene Identität der beiden Sulfinjodide aus $(C_2H_5)_2S + CH_3J$ und $(C_2H_5)S(CH_3) + C_2H_5J$.

Trimethylsulfinjodid, $(CH_3)_3SJ$. In Wasser lösliche Prismen, die durch feuchtes Silberoxyd in Trimethylsulfinoxydhydrat, $(CH_3)_3S(OH)$, eine ölige starke Base, übergehen. Triäthylsulfinjodid, $(C_2H_5)_3SJ$, krystallisirt in rhombischen Tafeln. Triäthylsulfinoxydhydrat, $(C_2H_5)_3S(OH)$, Krystalle. Starke Base.

Sulfoxyde.

Durch concentrirte Salpetersäure werden die Sulfide in Nitrate der Sulfoxyde $C_nH_{2n+1} \cdot SO \cdot C_nH_{2n+1}$ übergeführt; aus diesen Nitraten erhält man die freien Sulfoxyde (Saytzeff 1866) vermittelst Baryumcarbonat als neutrale, farb- und geruchlose Substanzen, die nicht unzersetzt flüchtig sind. Durch nascirenden Wasserstoff werden die Sulfoxyde wieder zu Sulfiden reducirt, Oxydationsmittel verwandeln in Sulfone.

Dimethylsulfoxyd, $(CH_3)_2S^{IV}O$, sowie Diäthylsulfoxyd, $(C_2H_5)_2S^{IV}O$, sind in der Kälte erstarrende Flüssigkeiten. Dipropylsulfoxyd, $(C_3H_7)_2S^{IV}O$, Smp. 15°. Dibutylsulfoxyd, $(C_4H_9)_2S^{IV}O$, Smp. 32°. Diisobutylsulfoxyd, $(C_4H_9)_2S^{IV}O$, Smp. 68·5°. u. s. f.

Sulfone.

Durch Oxydation der Sulfide $(C_nH_{2n+1})_2S^{II}$, oder der Sulfoxyde $(C_nH_{2n+1})_2S^{IV}O$ mit rauchender Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat erhält man die Sulfone $(C_nH_{2n+1})_2S^{IV}O_2$. Dieselben entstehen auch aus alkylsulfinsauren Salzen und Halogenalkylen, so z. B. das Diäthylsulfon:

$$C_2H_5 \cdot SO_2K + C_2H_5J = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 + KJ.$$

Die Sulfone sind farb- und geruchlose, gut krystallisirende und unzersetzt flüchtige, neutrale Körper, die man der letztgenannten Bildungsweise gemäss auch als Ester der Sulfinsäuren betrachten kann. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie nicht reducirt.

Dimethylsulfon, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_3$, auch aus Sulfodiessigsäure $(CO_2H \cdot CH_2)_2SO_2$ bei 200°. Smp. 109°; Sdp. 238°. Diäthylsulfon, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Tafeln. Smp. 70°; Sdp. 248°. Dipropylsulfon, Smp. 29°. Diisopropylsulfon, Smp. 36°. Dibutylsulfon, Smp. 43°. Diisobutylsulfon, Smp. 17°; Sdp. 265°. Diisoamylsulfon, Smp. 31°; Sdp. 295°.

Durch Oxydation der Mercaptale (S. 364) mit Kaliumpermanganat kommt man zu den Disulfonen $R \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, während die Mercaptole Disulfone von der Formel $R_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ liefern. Das Wasserstoffatom der CH-gruppe in den Disulfonen $R \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ist in Folge der Zwischenstellung zwischen die beiden SO_2-gruppen durch Halogene, wie auch durch Alkalimetalle vertretbar; an Stelle des Metallatoms lassen sich mit Hilfe der Alkyljodide leicht Alkyle einführen. Die Disulfone sind gut krystallisirende und gegen verseifende Agentien beständige Substanzen.

Aethylidendiäthylsulfon, $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ aus Aethylidenmercaptal. Smp. 75°. Im Vacuum destillirbar.

Acetondiäthylsulfon oder **Sulfonal**, $(CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, durch Oxydation von Acetonäthylmercaptol (S. 365) mit Kaliumpermanganat, oder durch Methylirung des Aethylidendiäthylsulfons. Das Sulfonal krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen Blättchen, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter, und in Alkohol leicht auflösen; es schmilzt bei 126° und ist im Vacuum unzersetzt destillirbar. Die von Baumann entdeckte Substanz wird seit 1888 als Hypnoticum vielfach benutzt; eine ähnliche Wirkung besitzen auch andere Disulfone, wie Trional, $(C_2H_5)(CH_3)C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ und Tetronal, $(C_2H_5)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. — Trisulfone gewinnt man durch Oxydation der Trithioaldehyde und des Trithioacetons (s. u.).

Sulfinsäuren.

Die Zinksalze dieser Säuren erhält man entweder durch Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholische Lösung der Sulfochloride (1) oder durch directe Addition von Schwefeldioxyd an Zinkalkyle (2):

(1) $2\,C_2H_5 \cdot SO_2Cl + 2\,Zn = (C_2H_5 \cdot SO_2)_2Zn + Zn \cdot Cl_2$;

(2) $(C_2H_5)_2Zn + 2\,SO_2 = (C_2H_5 \cdot SO_2)_2Zn$.

Die freien Säuren sind nur wenig beständig und gehen leicht unter Sauerstoffaufnahme in Sulfonsäuren (s. u.) über. Ihre Alkalisalze geben mit den Halogenalkylen Sulfone $R \cdot S^{VI}O_2 \cdot R_1$; diese letzteren besitzen indessen weder die Constitution, noch das Verhalten von wahren Sulfinsäureestern $R \cdot S^{VI}O \cdot O \cdot R_1$, die verseifbar und oxydirbar sein sollten (vgl. die aromatischen Sulfinsäuren). Demgemäss hat man auch für die freien Säuren die Auswahl zwischen den Formeln $R \cdot S^{VI}O_2 \cdot H$ und $R \cdot S^{IV}O \cdot OH$; doch scheint die erstere dieser Formeln dem Gesammtver-

halten der Sulfinsäuren besser zu entsprechen. Methylsulfinsäure $CH_3 \cdot SO_2H$, und Aethylsulfinsäure, $C_2H_5 \cdot SO_2H$, sind syrupöse, in Wasser leicht lösliche Substanzen; einzelne Salze wurden krystallisirt erhalten.

Sulfonsäuren (Sulfosäuren).

Die Sulfosäuren $R \cdot SO_3H$ entstehen aus den Mercaptanen $R \cdot SH$ durch Oxydation mit Salpetersäure oder Permanganat; sulfosaure Salze erhält man beim Kochen von Alkalibisulfiten mit Halogenalkylen:

$$C_2H_5J + KSO_3K + C_2H_5 \cdot SO_3K + KJ;$$

Ester der Sulfosäuren bilden sich aus Silbersulfit und Halogenalkylen:

$$2\,C_2H_5J + AgSO_3Ag = C_2H_5 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5 + 2\,AgJ.$$

Man muss annehmen, dass in den Sulfosäuren der Schwefel direct an Kohlenstoff gebunden ist; beim Verseifen der Ester durch wässrige Alkalien bleibt die an Schwefel gebundene Alkylgruppe mit diesem in Verbindung, und es resultiren sulfosaure Salze, wie $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OK$ (die erst beim Verschmelzen mit festem Kalihydrat in Sulfit und Alkohol zerfallen). Behandelt man ein solches Salz mit PCl_5, dann geht es in ein Sulfochlorid über: $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$. Diese Sulfochloride werden durch nascirenden Wasserstoff wieder in Mercaptane $R \cdot SH$ übergeführt, in denen der Schwefel direct an Kohlenstoff gebunden ist; was man daher auch für die Sulfochloride, sulfosauren Salze und freien Sulfosäuren anzunehmen hat. Deutlich unterschieden sind die Ester der Sulfosäuren, als Ester einer unsymmetrischen schwefligen Säure $R \cdot SO_2 \cdot O \cdot R_1$, von den leicht vollständig verseifbaren isomeren Estern der symmetrischen schwefligen Säure, $R \cdot O \cdot SO \cdot O \cdot R_1$, die man aus Thionylchlorid $Cl \cdot SO \cdot Cl$ und Alkoholen erhält.

Methylsulfonsäure (Methansulfosäure), $CH_3 \cdot SO_3H$. Wurde synthetisch von Kolbe (1845) dargestellt: zunächst erhält man aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlor Trichlormethylsulfochlorid, $CCl_3 \cdot SO_2 \cdot Cl$, campherartige, sublimirbare Krystalle, Smp. 135°; Sdp. 170°; mit Wasser und Basen gibt dieses Chlorid Trichlormethylsulfonsäure, $CCl_3 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$, kleine zerfliessliche Prismen, Smp. 130°; durch Reduction mit Zink oder mit Zink und Schwefelsäure wird die Säure nur theilweise, vermittelst Natriumamalgam dagegen vollständig entchlort und man gelangt schliesslich zur Methylsulfonsäure. Dieselbe bildet einen farblosen, sich bei 130° zersetzenden Syrup; die Salze krystallisiren gut.

Aethylsulfonsäure, $C_2H_5 \cdot SO_3H$. Zerfliessliche Krystallmasse. Methylester, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$, Sdp. 197·5—200·5°. Aethylester, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$, Sdp. 213°. Aethylsulfochlorid, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$, aus aethylsulfonsaurem Natrium und PCl_5, bei 171° (uncorr.) siedende Flüssigkeit. — Normalpropylsulfonsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. Isopropylsulfonsäure, $(CH_3)_2CH \cdot SO_3H$.

Methylendisulfonsäure (Methandisulfosäure), $CH_2(SO_3H)_2$. Wurde bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure aus zahlreichen Verbindungen der aliphatischen Reihe erhalten (z. B. aus Essigsäure: $CH_3 \cdot CO_2H + 2\,SO_3 = CH_2(SO_3H)_2 + CO_2$). Die Säure krystallisirt in zerfliesslichen Krystallnadeln und ist gegen Agentien sehr beständig. Aus ihrer Lösung wird durch Chlorbaryum das Salz $CH_2(SO_3)_2Ba + 2\,H_2O$ in schwerlöslichen rhombischen Blättchen gefällt (Vgl. B. 28, 2379.)

Aethylendisulfosäure, $CH_2(SO_3H) \cdot CH_2(SO_3H) + H_2O$. Zerfliessliche Krystallmasse. Schmilzt (bei 100° getrocknet) wasserfrei bei 94°. Chlorid, $CH_2(SO_2Cl)_2$, aus

Aether Nadeln, Smp. 91°. Aethylidendisulfosäure, $CH_3 \cdot CH(SO_3H)_2$. Saure ölige Flüssigkeit. Das Barytsalz krystallisirt aus Wasser mit $3\,H_2O$ (dasjenige der Aethylendisulfosäure wasserfrei oder mit $2\,H_2O$).

Sulfosäuren der Alkohole sind gleichfalls bekannt. Als Salze derartiger Säuren kann man die Alkalibisulfitadditionsproducte der Aldehyde und Acetone betrachten, wie z. B. das Oxymethylsulfosaure Natrium, $CH_2(OH)(SO_3Na) + H_2O$, aus Formaldehyd und Natriumbisulfit, in leicht löslichen Tafeln krystallisirend; Oxyäthylsulfosaures Natrium, $CH_3 \cdot CH(OH)(SO_3Na) + {}^1/_2H_2O$, aus Acetaldehyd und Natriumbisulfit, in Nadeln krystallisirend; u. s. f. —

Isaethionsäure (Oxyäthylsulfosäure), $CH_2(OH) \cdot CH_2(SO_3H)$, isomer auch mit der Aethylschwefelsäure, $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H$ (s. u.). Aus SO_3 und absolutem Alkohol entsteht das Carbylsulfat, $\overline{SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O}$, das mit Wasser sofort Aethionsäure, $SO_3H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. bildet; letztere zerfällt beim mehrstündigen Kochen mit Wasser in Isaethionsäure und freie Schwefelsäure. Isaethionsäure wird ferner gebildet durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin $C_2H_4(OH)Cl$ mit Kaliumsulfit SO_3K_2; durch Oxydation von Monothioäthylenglycol $C_2H_4(OH)(SH)$ mit Salpetersäure; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Taurin $C_2H_4(NH_2)(SO_3H)$; u. s. f. Die zunächst in syrupöser Form erhaltene Isaethionsäure erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure zu einer strahligen Krystallmasse. Die freie Säure, wie ihre Salze, können ohne Zersetzung mit Schwefelsäure gekocht werden. Kaliumsalz, $C_2H_5SO_4K$, rhombische Säulen. Baryumsalz $(C_2H_5SO_4)_2Ba$. rhombische Krystalle. Isaethionsäure gibt mit $2\,PCl_5$ zuerst das Chlorid $C_2H_4Cl \cdot SO_2Cl$, und dieses mit Wasser die Chloraethylsulfosäure, $C_2H_4Cl \cdot SO_3H$.

Schwefligsäureester.

Die Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid $SOCl_2$ auf Alkohole (1) und sind isomer mit den Sulfonsäureestern (S. 367); sie bilden sich auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohole (2).

(1) $SOCl_2 + 2\,C_2H_5 \cdot OH = C_2H_5 \cdot O \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5 + 2\,HCl.$

(2) $S_2Cl_2 + 3C_2H_5 \cdot OH = C_2H_5 \cdot O \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot SH + 2HCl.$

Schwefligsäuremethylester (Methylsulfit), $CH_3 \cdot O \cdot SO \cdot O \cdot CH_3$. Bei 121·5° siedende Flüssigkeit. Schwefligsäureäthylester (Aethylsulfit), $C_2H_5 \cdot O \cdot SO \cdot O : C_2H_5$. Bei 161° siedende, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit.

Schwefelsäureester.

In den neutralen Estern der Schwefelsäure $SO_2(OH)_2$ sind deren beide Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt; man erhält die Ester aus schwefelsaurem Silber SO_4Ag_2 und Halogenalkylen. Weniger glatt bilden sie sich beim Erhitzen der sauren Ester (z. B. $2\,SO_2(O \cdot CH_3)(OH) = SO_2(O \cdot CH_3)_2 + SO_4H_2$), oder aus Chlorsulfonsäureestern und Alkoholen (z. B. $SO_2(O \cdot CH_3)Cl + CH_3 \cdot OH = SO_2(O \cdot CH_3)_2 + HCl$). Es sind pfeffermünzartig riechende, in Wasser kaum lösliche und darin untersinkende, jedoch sich langsam damit unter Bildung der sauren Ester zersetzende Oele, die sich im luftverdünnten Raume ganz unzersetzt destilliren lassen. Dimethylester, $SO_2(O \cdot CH_3)_2$, siedet (unter gew. Druck) bei 188°. Diäthylester, $SO_2(O \cdot C_2H_5)_2$, Sdp. 208°; Smp. —25°.

Die sauren Ester der Schwefelsäure oder Aetherschwefelsäuren bilden sich direct beim Vermischen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure: $C_2H_5 \cdot OH + SO_2(OH)_2 = SO_2(O \cdot C_2H_5)(OH) + H_2O$.

Obwohl die Reaction unter starker Wärmeentwickelung stattfindet, ist sie keine vollständige, da das freiwerdende Wasser die Tendenz hat, die Aetherschwefelsäure wieder in Alkohol und Schwefelsäure zurück zu zerlegen. Die Schwefelsäure lässt sich indessen,

da die ätherschwefelsauren Kalk-, Baryt- oder Bleisalze in Wasser löslich sind, durch Neutralisation des Reactionsgemisches mit den betreffenden Carbonaten leicht in unlösliche Form überführen. Die freien Aetherschwefelsäuren erhält man dann als syrupöse, mitunter krystallisirende Substanzen z. B. aus ihren Barytsalzen, durch Zersetzung derselben mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure, und Eindunsten des Filtrats im Exsiccator. — Die Aetherschwefelsäuren bilden sich auch durch directe Vereinigung der Olefine mit concentrirter Schwefelsäure.

Die gut krystallisirenden ätherschwefelsauren Salze, wie z. B. $CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK$, sind sehr reactionsfähig und wurden namentlich früher häufig zur Einführung der CH_3-, C_2H_5-gruppe in andere Substanzen gebraucht; neuerdings benutzt man hierzu mehr die Halogenalkyle.

Methylschwefelsäure, $CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Durch Erwärmen einer Mischung von 1 Th. Methylalkohol und 2 Th. conc. Schwefelsäure, Neutralisiren der verdünnten Mischung mit $BaCO_3$ u. s. w. In Wasser leicht lösliches Oel. $CH_3 \cdot SO_4H + {}^1/_2H_2O$, zerfliessliche Blättchen. $(CH_3 \cdot SO_4)_2Ba + 2\,H_2O$, monocline, leicht verwitternde Tafeln.

Aethylschwefelsäure, $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Zur Darstellung erwärmt man die Mischung gleicher Theile Alkohol und conc. Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade. Die freie Säure bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Syrup, der schon beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt. $C_2H_5 \cdot SO_4K$, sehr leicht lösliche Tafeln. $(C_2H_5 \cdot SO_4)_2Ba + 2\,H_2O$, sehr leicht lösliche Blättchen. $(C_2H_5 \cdot SO_4)_2Ca + 2\,H_2O$, sehr leicht lösliche Schuppen. $(C_2H_5 \cdot SO_4)_2Pb + 2\,H_2O$, Tafeln.

Amylschwefelsäure, $C_5H_{11} \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Zwei von den theoretisch möglichen Amylschwefelsäuren dienen zur Trennung der Bestandtheile des Gährungsamylalkohols.

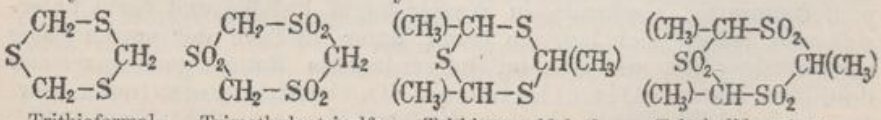
Glycerinschwefelsäure, $C_3H_5(OH)_2(O \cdot SO_3H)$ durch Auflösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Schwefelsäure. Die freie Säure und ihre Salze sind sehr unbeständig.

Glycerintrischwefelsäure, $C_3H_5(O \cdot SO_3H)_3$, aus Glycerin und Chlorsulfonsäure $SO_2(Cl)OH$ bei 0°, hygroskopische Krystalle. Wird durch Wasser zunächst in Glycerindischwefelsäure, $C_3H_5(OH)(O \cdot SO_3H)_2$, übergeführt.

Auch von den höherwerthigen Alkoholen leiten sich derartige saure Schwefelsäureester ab, vom Mannit z. B. eine Di-, Tri-, Tetra- und Hexaschwefelsäure.

Thioaldehyde (geschwefelte Aldehyde).

Aldehyde vereinigen sich direct mit Schwefelwasserstoff, wenn man dieses Gas in ihre wässrige Lösung einleitet, zu Körpern wie $CH_2(OH)(SH)$, die Schwefelwasserstoffreste enthalten und die Eigenschaften der Mercaptane zeigen. Unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure spalten diese Substanzen dann Wasser ab und gehen in Trithioaldehyde über, welche die dreifache Moleculargrösse der gewöhnlichen Thioaldehyde $R \cdot CHS$ besitzen. Durch Kaliumpermanganat werden diese Trithioaldehyde zu Trisulfonen oxydirt:



Trithioformaldehyd (Trithiomethylen) — Trimethylentrisulfon — Trithioacetaldehyd Trithioäthyliden — Triäthylidentrisulfon.

Die trimolecularen Thioaldehyde gehören somit in die Klasse der Alkyl- oder Alkylensulfide resp. Mercaptale; wie aus diesen Sulfiden bei der Oxydation die Sulfone resp. Disulfone, so entstehen aus den trisulfidartigen Thioaldehyden die Trisulfone. Die monomolecularen Thioaldehyde der Fettreihe sind nur in unzureichender Weise bekannt.

Während der Trithioformaldehyd nur in einer Modification auftritt, kennt man für die homologen trimolecularen Aldehyde je zwei isomere, neben einander entstehende Formen: eine niedriger schmelzende α-Modification (die sich vorzugsweise bildet, wenn H_2S auf den Aldehyd bei tieferer Temperatur und in Gegenwart von wenig Salzsäure einwirkt), und eine höher schmelzende, stabilere β-Modification (bei Gegenwart von viel Salzsäure am reichlichsten entstehend und auch aus der α-Modification mit Hilfe von Jod etc. durch Umlagerung erhältlich). Mit Rücksicht auf das durchaus übereinstimmende chemische Verhalten der beiden Modificationen erklärt man ihre Isomerie durch eine verschiedene räumliche Configuration. Denkt man sich z. B. den Sechserring C_3S_3 des Trithioacetaldehyds in einer Ebene liegend, dann befinden sich in der weniger beständigen α-Modification wahrscheinlich alle drei CH_3-gruppen über dieser Ebene, und die drei H-atome unterhalb derselben; in der stabileren β-Modification sind die CH_3-gruppen theils an die nach oben, theils an die nach unten gerichteten Valenzen der drei tetraedrischen Kohlenstoffatome gebunden und auch die drei H-atome vertheilen sich auf beide Seiten des Sechserrings. Man nennt daher die α-Verbindung auch die Cis- oder maleïnoïde Form und die β-Verbindung die Trans- oder fumaroïde Form. (B. **24**, 1419 ff.)

Trithioformaldehyd, Trithiomethylen, $C_3H_6S_3$. Scheidet sich ab, wenn man eine Mischung von 1 Vol. 40procentiger Formaldehydlösung und 2—3 Vol. concentrirter Salzsäure mit H_2S sättigt, indem man zuletzt gelinde erwärmt. Krystallisirt aus Benzol in farb- und geruchlosen Nadeln. Smp. 216°. Auch in heissem Wasser schwer löslich. Die Moleculargewichtsbestimmung gibt $C_3H_6S_3$. Durch Oxydation des Trithiomethylens mit Kaliumpermanganat erhält man Trimethylentrisulfon, $C_3H_6S_3O_6$, das zwar nicht von den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen wird, wohl aber den Charakter einer schwachen Säure hat und sich daher in Natronlauge (oder in Soda) auflöst. — Der sog. Thiometaformaldehyd, $(CH_2S)n$, Smp. 175—185°, ist ein unlösliches Pulver von anscheinend höherem Moleculargewicht.

Thioacetaldehyd, $CH_3 \cdot CHS$, bildet sich beim Kochen von rhodanwasserstoffsaurem Thialdin mit Wasser als flüchtiges, höchst penetrant riechendes Oel. — α-Trithioacetaldehyd, $C_6H_{12}S_3$, farb- und geruchlose Prismen, vom Smp. 101°; Sdp. 246—247°. β-Trithioacetaldehyd, weisse geruchlose Nadeln, Smp. 125—126°; Sdp. 245—248°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern beide Trithioaldehyde ein und dasselbe Triäthylidentrisulfon, $C_6H_{12}S_3O_6$, farblose Nadeln, die oberhalb 300° sublimiren, vgl. B. **27**, 1669.

Hexamethyltrimethylentrisulfon, $C_3S_3O_6(CH_3)_6$, bildet feine Nadeln, die bei 302° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Dieser Körper entsteht durch Methylirung (Schütteln mit Natronlauge und Jodmethyl) sowohl aus Trimethylentrisulfon, sowie aus Triäthylidentrisulfon, und ist identisch mit dem Trisulfon des Trithioacetons (s. u.).

In nahem Zusammenhang mit den Trithioacetaldehyden steht das Thialdin, $C_6H_{13}NS_2$, aus einer wässrigen Lösung von Aldehydammoniak mit Schwefelwasserstoff; es enthält wahrscheinlich an Stelle eines S-atoms des obigen Sechserrings eine NH-gruppe, bildet grosse farblose Krystalle, Smp. 43°, und verhält sich wie eine einsäurige Iminbase. Methylthialdin, $C_6H_{12}(CH_3)NS_2$, Smp. 79°, erscheint dagegen als eine tertiäre Base, die sich mit Jodmethyl direct zu einem Ammoniumjodid verbindet.

Thiovaleraldehyd, $C_4H_9 \cdot CHS$, aus Valeraldehyd und Schwefelwasserstoff; weisse, widerwärtig riechende Krystalle, Smp. 69°. Im luftverdünnten Raume flüchtig. Eine Uebersicht über die bekannten Trithioaldehyde s. B. **29**, 159.

Thioacetone.

Auch bei Einwirkung des H_2S auf eine salzsaure Lösung von Aceton bekommt man schliesslich Trithioaceton, $C_9H_{18}S_3$, sehr schön krystallisirend, Smp. 24°; Sdp. 130° bei 13 *mm*. Durch seine Oxydation mit Permanganat entsteht ein Trisulfon, $C_9H_{18}S_3O_6$. Smp. 302°. — Dithioaceton, dimoleculares Aceton, $C_6H_{12}S_2$, aus Aceton und Phosphortrisulfid, gelbliches Oel, Sdp. 183—185°. Gibt ein Disulfon, $C_6H_{12}S_2O_4$. — Thioaceton, C_3H_6S, scheint zunächst aus H_2S und Aceton zu entstehen, konnte jedoch seines unerträglichen Geruches halber nicht näher untersucht werden.

Thiosäuren.

Es gibt 1. schwefelhaltige Säuren, deren Carboxylgruppe CO_2H noch vollkommen intact ist, wie Thioglycolsäure, $CH_2(SH)\cdot CO_2H$; Sulfoessigsäure, $CH_2(SO_3H)\cdot CO_2H$; u. s. w. — 2. kennt man schwefelhaltige Säuren, in deren Carboxylgruppe der Schwefel an Stelle des Sauerstoffes getreten ist, wie die Thiacetsäure $CH_3\cdot CO\cdot SH$; hierher gehört vor allen auch der Schwefelkohlenstoff CS_2, die Trithiokohlensäure, $CS(SH)_2$ u. s. w. — Den oben abgehandelten Schwefelverbindungen, den Mercaptanen, Sulfiden und Sulfonsäuren, stehen die Säuren der erstgenannten Kategorie am nächsten.

1. **Mercaptansäuren**, $C_nH_{2n}(SH)\cdot CO_2H$ und **Sulfonsäuren** $C_nH_{2n}(SO_3H)\cdot CO_2H$.

Thioglycolsäure, $CH_2(SH)\cdot CO_2H$. Durch Eintragen von Monochloressigsäure, $CH_2Cl\cdot CO_2H$ in eine concentrirte Lösung von 2 Mol. KSH. Eindunsten und Ausfällen des KCl mit Alkohol, worin sich das thioglycolsaure Kali löst. Die Thioglycolsäure bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Oel, das sich beim Erwärmen zersetzt. Mit Eisenchlorid färbt sie sich indigoblau. Sie zeigt das Verhalten einer zweibasischen Säure, und bildet als solche saure und neutrale Salze z. B. $CH_2(SH)\cdot CO_2K + H_2O$, kleine Nadeln, aus Alkohol auch wasserfrei krystallisirend; $S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot Ba + 3H_2O$, aus dem Kaliumsalz mit NH_3 und $BaCl_2$, oder aus der freien Säure mit Barytwasser, in Wasser kaum löslicher, charakteristischer Niederschlag. — Das der „Mercaptanessigsäure" entsprechende Disulfid, wie auch das Sulfid und Sulfon, sind gleichfalls bekannt.

Dithiodiglycolsäure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Aus thioglycolsaurem Kali durch den Sauerstoff der Luft, oder durch Jod. Krystallinisch. Smp. 100°.

Thiodiglycolsäure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Aus monochloressigsaurem Natrium und Na_2S in conc. Lösungen, Eindampfen der mit SO_4H_2 versetzten Mischung im Vacuum und Extrahiren mit Aether. (s. B. **27**, 3059.) Grosse Tafeln. Smp. 129°. Gibt gut krystallisirende Salze. Durch Erwärmen mit Acetylchlorid, oder durch Destillation, gibt die Säure ihr Anhydrid, $CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$, nadelförmige Krystalle; Smp. 102°; Sdp. 158° (10 *mm*).

Sulfodiessigsäure, $CO_2H\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Bei der Oxydation von Thiodiglycolsäure mit MnO_4K. Leicht lösliche rhombische Tafeln. Smp. 182°.

Von der α-Chlorpropionsäure gelangt man bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat zu Verbindungen, die mit den vorstehenden homolog sind:

α-Thiomilchsäure, $CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$, unangenehm riechendes, leicht lösliches Oel; im Vacuum destillirbar. Zweibasische Säure. α-Dithiodimilchsäure, $CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$; in Wasser schwer lösliche Nadeln; Smp. 141—142°. Thiodimilchsäure, $CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$; tritt in 2 stereoisomeren Formen auf: Smp. 125°, resp. 109° (B. **29**, 1132.). α-Sulfodipropionsäure, $CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$, aus der vorigen mit MnO_4K; vierseitige Tafeln; Smp. 155—156°.

Sulfoessigsäure, $CH_2(SO_3H)\cdot CO_2H$. Durch Oxydation der Thioglycolsäure (ebenso der Isaethionsäure) oder direct aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfit SO_3K_2; ferner durch Einwirkung von SO_3 oder SO_3ClH auf Essigsäure (z. B. $CH_3\cdot CO_2H + SO_3 = CH_2(SO_3H)\cdot CO_2H$.) Krystallisirt mit $1^1/_2H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen; Smp. ca. 75°.

Starke zweibasische Säure: $C_2H_2SO_5K_2 + H_2O$, kurze Prismen; $C_2H_2SO_5Ba + H_2O$, schwer lösliche Blättchen. — Auch höhere Sulfofettsäuren sind bekannt, wie Sulfopropionsäure, $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$, Sulfobuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$ u. s. w.

Ferner gibt es Sulfoderivate der zweibasischen Säuren: Sulfobernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, sowohl aus Bernsteinsäure und SO_3, wie nach anderen Methoden darstellbar; zerfliessliche Krystallmasse; starke dreibasische Säure.

---

2. Thiosäuren $R \cdot COSH$ und $R \cdot CS_2H$.

Einige der einfachsten Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs, namentlich Schwefelkohlenstoff CS_2, Kohlenoxysulfid COS und Kohlensulfochlorid $CSCl_2$ finden eingehendere Besprechung schon in der „Anorganischen Chemie." Fasst man CS_2 und COS als Anhydride auf, so leiten sich von diesen beiden Anhydriden durch Aufnahme von H_2O oder H_2S die folgenden (theilweise nur in Form von Salzen und Estern bekannten) Hydrate ab:

Thiocarbonsäuren (mit S:C:):		Carbonsäuren (mit O:C:):	
Trithiocarbonsäure (od. Trithiokohlensäure)	$CS(SH)_2$	Carbonyldithiosäure (od. Dithiokohlensäure)	$CO(SH)_2$
Dithiocarbonsäure (Monoalkylester: Xanthogensäuren)	$CS(SH)(OH)$	Carbonylmonothiosäure (unsymm. Thiokohlensäure)	$CO(SH)(OH)$
Monothiocarbonsäure (symm. Thiokohlensäure)	$CS(OH)_2$	Kohlensäurehydrat	$CO(OH)_2$

Schwefelkohlenstoff, CS_2. Wird in grossem Maassstabe durch Vereinigung von Schwefeldampf mit rothglühenden Kohlen dargestellt. Bildet in reinem Zustande eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruch. Sdp. 46°. $D_0 = 1{\cdot}2905$. Smp.—110°. Mit Alkohol und Aether mischbar. In 500 Thl. Wasser löslich. Giftig und von antiseptischer Wirkung. Wird als Lösungs- oder Extractionsmittel für J, S, P, fette und ätherische Oele, Harze und Fette benutzt. Nachweis: CS_2-haltige Gase scheiden aus ätherischer Triäthylphosphinlösung rothe Krystalle ab. Mit alkohol. NH_3 entsteht Rhodanammonium.

Kohlenoxysulfid, COS. Entwickelt sich beim vorsichtigen Erwärmen von Rhodankalium mit verdünnter Schwefelsäure (5 Thl. auf 4 Thl. Wasser): $CN \cdot SH + H_2O = COS + NH_3$. Durch Erhitzen von Senfölen $CS:NR$ mit Säuren oder Anhydriden (B. **25**, 459; **26**, 2848.). Auch aus CO und Schwefeldampf bei Gluthitze. Farbloses, schwach riechendes Gas, leicht entzündlich und mit Sauerstoff explodirbar. Bei 0° durch 12 Atm. condensirbar. In 1 Vol. Wasser löslich.

Kohlensulfochlorid, (Thiocarbonylchlorid, Thiophosgengas), $CSCl_2$. Am bequemsten aus Perchlormethylmercaptan $CCl_3 \cdot SCl$, durch Reduction mit Zinnchlorür. Rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Sdp. 73°. $D_{15} = 1{\cdot}5085$. Durch Kochen mit Wasser wird es nur langsam zerlegt. Im Sonnenlicht polymerisirt es sich zu $Cl \cdot CS \cdot S \cdot CCl_3$, Smp. 116° (B. **21**, 2539). —

Trithiokohlensäure (Trithiocarbonsäure), $CS_3H_2 = CS(SH)_2$. Schwefelkohlenstoff löst sich bei 25—30° leicht in Schwefelnatrium, Schwefelkalium u. s. w. auf. Durch Hinzufügen von Alkohol und Aether

fallen die neu entstandenen Salze, wie CS_3Na_2, CS_3K_2 u. s. w. als ölige oder zerfliessliche Massen aus. Aus der Lösung dieser Salze scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die freie Trithiokohlensäure, als schweres, rothbraunes, unbeständiges Oel aus Dimethylester, $CS(S \cdot CH_3)_2$, gelbes Oel; Sdp. 205°. Diäthylester, $CS(S \cdot C_2H_5)_2$, Sdp. 240°.

Dithiocarbonsäure, $CS(SH)(OH)$. Die Salze der Dithiocarbonsäuremonoalkylester wie $CS(SH)(O \cdot C_2H_5)$, kennt man unter der Bezeichnung Salze der unbeständigen **Xanthogensäuren** (Zeise; von der Fähigkeit, aus Kupfersalzen gelbe Niederschläge zu fällen, abgeleitet).

Methylxanthogensaures Kali, $CS(SK)(O \cdot CH_3)$, aus CS_2 und methylalkoholischem Kali. Aethylxanthogensäure, $CS(SH)(O \cdot C_2H_5)$. Aus CS_2 und alkoholischem Kali erhält man beim Vermischen einen Krystallbrei von äthylxanthogensaurem Kalium, $CS(SK)(O \cdot C_2H_5)$, gewöhnlich schlechthin Kaliumxanthogenat genannt; glänzende Nadeln oder Blättchen, die sich in Wasser leicht, in Alkohol dagegen kaum auflösen. Durch Umtausch gibt seine Lösung mit derjenigen der Schwermetalle die betreffenden Salze. Methylester, $CS(S \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5)$, Sdp. 184°. Aethylester, $CS(S \cdot C_2H_5)(O \cdot C_2H_5)$, Sdp. 200°.

Monothiocarbonsäure, $CS(OH)_2$. Der Aethylester, $CS(O \cdot C_2H_5)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Kaliumalkoholat auf $CSCl_2$; ätherisch riechendes, in Wasser unlösliches Oel. Sdp. 161—162°.

Carbonyldithiosäure, $CO(SH)_2$. Die Ester dieser Säure entstehen aus $COCl_2$, oder Diphenylcarbonat $CO(O \cdot C_6H_5)_2$ und Natriummercaptiden, wie $C_2H_5 \cdot S \cdot Na$; durch Erwärmen von Alkylrhodaniden mit conc. SO_4H_2:

$$2\,CN \cdot S \cdot CH_3 + 3\,H_2O = CO(S \cdot CH_3)_2 + CO_2 + 2\,NH_3.$$

Es sind in Wasser unlösliche, lauchartig riechende Flüssigkeiten, die mit alk. NH_3 in Harnstoff und Mercaptane zerfallen. Dimethylester, $CO(S \cdot CH_3)_2$, Sdp. 169°. Diäthylester, $CO(S \cdot C_2H_5)_2$. Sdp. 197°.

Carbonylmonothiosäure, $CO(SH)(OH)$. Das Aetherkaliumsalz $CO(SK)(O \cdot C_2H_5)$ entsteht u. a. beim Einleiten von COS (zu dessen Reinigung und Nachweis es daher auch benutzt wird) in gut gekühltes alkoholisches Kali, $KO \cdot C_2H_5$, und bildet nach dem Umkrystallisiren aus mässig erwärmtem Alkohol glänzende Blättchen; mit verdünnten Mineralsäuren entwickelt es wiederum COS. Das äthylthiokohlensaure Kali gibt mit Jodäthyl den flüssigen Ester $CO(S \cdot C_2H_5)(O \cdot C_2H_5)$, Sdp. 156°.

Thiosäuren $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot SH$.

Hierher gehört namentlich die **Thiacetsäure** (Thioessigsäure) $CH_3 \cdot CO \cdot SH$. Dieselbe wird entweder durch Erhitzen von Eisessig mit P_2S_5, oder aus Acetylchlorid, $CH_3 \cdot COCl$, und KSH gewonnen; farblose schon bei 93° siedende Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruch. $D_{10} = 1{\cdot}074$. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. Einbasische Säure. Der Methylester siedet bei 96°; Aethylester bei 116°. Ueber Verwendung der Thioessigsäure als Reagenz statt H_2S vgl. B. **27**, 3437; **28**, 1204; R. 616.

Thiacetsäureanhydrid (Acetylsulfid), $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Essigsäureanhydrid und P_2S_5, oder aus Acetylchlorid und K_2S. Bei 121° siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Acetyldisulfid, $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von J_2 auf 2 Mol. $CH_3 \cdot CO \cdot SNa$, sowie bei der Electrolyse der Thiacetsäure.

Thiosäuren mit der Gruppe $\cdot CS \cdot OH$ sind bisher nicht bekannt.

Stickstoffhaltige Schwefelverbindungen.

Thiocyansäure, Thiocyanate und Isothiocyanate.

Thiocyansäure oder **Rhodanwasserstoff**, $CN \cdot SH$ oder $CS : NH$. Cyanmetalle nehmen sowohl beim Schmelzen, wie auch in wässriger Lösung, ein Schwefelatom auf unter Bildung von Rhodaniden: $CN \cdot K + S = CN \cdot SK$ (während Sauerstoffanlagerung an die Cyanmetalle die abweichend constituirten Isocyanate, z. B. $CO : NK$, liefert).

Durch Versetzen von Rhodankalium mit conc. Salzsäure oder starker Schwefelsäure in der Kälte und Destillation im Vacuum unter starker Abkühlung lässt sich eine 30procentige Rhodanwasserstoffsäure gewinnen. Leitet man stets im Vacuum arbeitend den feuchten Dampf der Säure über $CaCl_2$, das man auf 40° erwärmt, so kann man in einer stark abgekühlten Vorlage die wasserfreie Säure als schwach gelbliche Flüssigkeit von sehr scharfem Geruch condensiren, die sich nach Entfernung der Kältemischung — ganz wie die Cyansäure — unter starker Erhitzung zu einem gelben, festen, amorphen Körper polymerisirt. (B. **20**, R. 317). Die freie Säure zersetzt sich leicht in CNH und $C_2N_2S_3H_2$ (Perthiocyansäure).

Rhodankalium (Sulfocyankalium), $CN \cdot SK$. Durch Zusammenschmelzen von Ferrocyankalium, Pottasche und Schwefel, oder von CNK und S; krystallisirt aus Alkohol in zerfliesslichen Säulen oder Nadeln. — Rhodanammonium (Sulfocyanammonium), $CN \cdot S(NH_4)$. Aus Blausäure und gelbem Schwefelammonium, oder durch Erwärmen von CS_2 mit alkoholischem Ammoniak: $CS_2 + 4\,NH_3 = CN \cdot S \cdot NH_4 + (NH_4)_2S$; zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Blättchen oder Tafeln, die bei 159° schmelzen und durch längeres Erwärmen auf wenig höhere Temperatur in den isomeren Thioharnstoff, $NH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ (s. u.), übergehen. — Rhodanquecksilber, $(CNS)_2Hg$, aus Lösungen von CNSK und $Hg(NO_3)_2$ als weisser Niederschlag, der getrocknet beim Erhitzen stark anschwillt (sog. Pharaoschlange). — Rhodansilber, $CN \cdot SAg$, weisser Niederschlag, zum Titriren des Silbers brauchbar (als Indicator dient schwefelsaures Eisenoxyd mit schliesslicher Rothfärbung); gibt mit CNJ das stechendriechende, bei 65° schmelzende Cyansulfid, $(CN)_2S$, rhombische Blättchen. — Rhodaneisen, $(CNS)_3Fe + 3\,H_2O$, schwarzrothe Würfel, in Wasser mit intensiv blutrother Farbe löslich (Reaction auf Eisen).

Von der Thiocyansäure leiten sich, ganz wie von der Cyansäure, zwei isomere Gruppen von Estern ab:

1. Thiocyansäureester, $CN \cdot S \cdot R$, in Wasser unlösliche, lauchartig riechende Flüssigkeiten, entstehen durch Einwirkung von CNCl auf Mercaptide $M \cdot S \cdot R$, oder durch Destillation concentrirter Lösungen von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, oder endlich aus CNSK und Halogenalkylen. Nascirender Wasserstoff spaltet sie (im Unterschied von den Senfölen) in Mercaptane und Blausäure; Verseifung mit alkoholischem Kali gibt Rhodankalium.

Rhodanmethyl, $CN \cdot S \cdot CH_3$; Sdp. 133°. Rhodanäthyl, $CN \cdot S \cdot C_2H_5$. Sdp. 142°. Rhodanallyl, $CN \cdot S \cdot C_3H_5$. Sdp. 161°. Verwandelt sich in der Kälte langsam, beim Kochen rasch in das damit isomere Allylsenföl; auch Rhodanmethyl und Rhodanäthyl geben durch intramoleculare Umlagerung beim Erhitzen die isomeren:

2. Isothiocyansäureester, $CS:N \cdot R$, nach dem natürlich vorkommenden Allylsenföl insgesammt auch „**Senföle**" genannt; in Wasser kaum lösliche, stechend riechende und zu Thränen reizende Körper. Diese Senföle lassen sich aus den Isocyansäureestern durch P_2S_5 gewinnen; ferner aus den dialkylirten Thioharnstoffen (s. u.) durch Destillation mit concentrirter Salzsäure oder syrupöser Phosphorsäure (Darstellung):

$$\underset{\text{Dimethylthioharnstoff.}}{CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3} = \underset{\text{Methylsenföl.}}{CS:N \cdot CH_3} + \underset{\text{Methylamin.}}{NH_2 \cdot CH_3}.$$

Aus CS_2 und primären Aminen, wie z. B. $2\,NH_2 \cdot CH_3$, erhält man durch directe Vereinigung Aminsalze alkylirter Dithiocarbaminsäuren, wie $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot SH(NH_2 \cdot CH_3)$; diese geben in wässriger Lösung mit $HgCl_2$, $AgNO_3$ etc. Metallsalze von der Formel $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot SM$, welche beim Aufkochen der Mischung unter Senfölbildung zerfallen: $2\,CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot SM = 2\,CS:N \cdot CH_3 + M_2S + H_2S$.

Nascirender Wasserstoff spaltet die Senföle in Thioformaldehyd und H_2NR. Verseifung ergibt primäre Amine neben H_2S und CO_2.

Methylsenföl, $CS:N \cdot CH_3$; Krystalle; Smp. 34°; Sdp. 119°. Aethylsenföl, $CS:N \cdot C_2H_5$; flüssig; Sdp. 134°. **Allylsenföl**, (gewöhnliches Senföl), $CS:N \cdot C_3H_5$. Durch Destillation des schwarzen Senfsamens (von Sinapis niger) mit Wasser, wobei eine Zerlegung von myronsaurem Kali (Glucosid) stattfindet. Synthetisch nach den obigen Methoden sowie durch Destillation von Rhodankalium oder Rhodansilber mit Allyljodid oder Allylbromid, wobei sich das zuerst entstandene Rhodanide in das beständigere Senföl umlagert (s. o.). Senföl bildet eine in Wasser kaum lösliche, stechend riechende und auf der Haut Blasen ziehende Flüssigkeit. Sdp. 151°. $D_{10} = 1{,}017$.

Thiamine.

Hierhergehörige Substanzen wurden durch Einwirkung von SCl_2, S_2Cl_2 und $SOCl_2$ auf secundäre Amine dargestellt (B. **28**, 165; 576; 1016.).

Tetraäthylthiodiamin, $(C_2H_5)_2N \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2$. Fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 85° (15 *mm*), die durch Säuren rasch zersetzt wird. Tetraäthyldithiodiamin, $(C_2H_5)_2N \cdot S_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Sdp. 137° (29 *mm*). Tetraäthylthionyldiamin, $(C_2H_5)_2N \cdot SO \cdot N(C_2H_5)_2$ Sdp. 118°.

Thioamide (Thiamide).

Den Säureamiden $R \cdot CO \cdot NH_2$ entsprechen Thiamide $R \cdot CS \cdot NH_2$; beispielsweise dem Acetamid $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$: Thiacetamid $CH_3 \cdot CS \cdot NH_2$. Die Thiamide entstehen durch Anlagerung von H_2S an Nitrile: $CH_3 \cdot CN + H_2S = CH_3 \cdot CS \cdot NH_2$; $CN \cdot CN + 2\,H_2S = CS(NH_2) \cdot CS(NH_2)$; aus den Säureamiden, indem man O vermittelst P_2S_5 durch S ersetzt; ferner aus den Amid- und Imidchloriden, sowie den Amidinen mit H_2S. Es sind vorzugsweise Thiamide der aromatischen Reihe dargestellt worden.

In der Wärme verlieren die Thiamide H_2S unter Rückbildung von Nitrilen; Alkalien führen leicht in die zugehörige Carbonsäure über.

Den Imidoäthern entsprechen die Imidothioäther, z. B. $CH_3 \cdot C(NH)(S \cdot CH_3)$; dieselben leiten sich von hypothet. Stammkörpern $R \cdot C(NH)(SH)$ ab, pseudomer mit den Thiamiden, aber für sich nicht bekannt.

Thioacetamid, $CH_3 \cdot CS \cdot NH_2$. Aus $CH_3 \cdot CN$ und H_2S. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Smp. 108°.

Flaveanwasserstoff, $CN \cdot CS \cdot NH_2$. Aus $CN \cdot CN$ und wenig H_2S. Gelbe, unbeständige Krystalle. Rubeanwasserstoff, $CS(NH_2) \cdot CS(NH_2)$. Aus $CN \cdot CN$ beim Einleiten in alkoholisches NaSH. Kleine gelbrothe Krystalle.

Den Carbaminsäurederivaten entsprechen diejenigen von Thiocarbaminsäuren:

Carbaminthiosäure $CO\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$; Thiocarbaminsäure $CS\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$; Dithiocarbaminsäure $CS\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$.

1. Die Ester der Carbaminthiosäure, auch Thiourethane genannt, sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Substanzen. Methylester, $NH_2 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$, grosse monocline Prismen. Smp. 95—98°. Aethylester, $NH_2 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$, Tafeln, Smp. 102°(108°). Das Ammoniumsalz, $NH_2 \cdot CO \cdot S \cdot NH_4$, erhält man durch Einleiten von COS in alkoholisches Ammoniak, in unbeständigen Krystallen.

2. Die Ester der Thiocarbaminsäure, oder Xanthogenamide, mit den vorigen isomer, entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Xanthogensäureester, als krystallinische, wie ihre Isomeren in der Wärme unbeständige Körper. Methylester, $NH_2 \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$; Smp. 43°. Aethylester, $NH_2 \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$; Smp. 38°. Senföle vereinigen sich mit Alkoholen zu alkylirten Thiocarbaminestern.

3. Dithiocarbaminsäure, $NH_2 \cdot CS \cdot SH$. Das Ammoniumsalz $NH_2 \cdot CS \cdot S \cdot NH_4$ entsteht aus alkoholischem Ammoniak und CS_2. Aus diesem Salz wird durch verdünnte Säuren bei 0° die freie Dithiocarbaminsäure in farblosen Nadeln ausgefällt; dieselben zerfallen leicht in CNSH und H_2S. Krystallisirte Ester der Dithiocarbaminsäure (Dithiourethane) entstehen beim Einleiten von H_2S in Rhodanide. — Mit primären Aminen vereinigt sich CS_2 zu den Aminsalzen alkylirter Dithiocarbaminsäuren, z. B. entsteht so $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$ $(NH_2 \cdot C_2H_5)$; beim Erhitzen geben dieselben unter H_2S-austritt dialkylirte Thioharnstoffe; Darstellung von Senfölen s. S. 376.

Thioharnstoff (Sulfoharnstoff), verhält sich in seinen Umsetzungen bald wie „Carbamid" $NH_2 \cdot CS \cdot NH_2$, bald wie „Pseudothioharnstoff" $HN : C(SH)(NH_2)$ (Reynolds 1869). Dieser Körper lässt sich nach denselben Methoden darstellen, wie der gewöhnliche Harnstoff. Rhodanammonium wird bis zum Auftreten gelben Schaumes und lebhafter Gasentwickelung geschmolzen, das unveränderte Ammoniumsalz mit Alkohol ausgezogen und der Thioharnstoff aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet rhombische Prismen. Smp. 172°. Der geschmolzene und wiedererstarrte Thioharnstoff schmilzt bei 149°. In Wasser mässig, in Alkohol fast gar nicht löslich. Längeres Erhitzen auf 160—170° verwandelt in Rhodanammonium zurück. Bei der Verseifung entstehen CO_2, H_2S und NH_3. Quecksilber- oder Bleioxyd geben mit der kalten wässrigen Lösung des Thioharnstoffs Cyanamid $NH_2 \cdot CS \cdot NH_2 = NH_2 \cdot CN + SH_2$).

Der Thioharnstoff vereinigt sich sowohl mit Säuren, als mit Basen oder Salzen, analog dem gewöhnlichen Harnstoff. Auch alkylirte Thioharnstoffe (s. o.) sind bekannt: man erhält sie durch Vereinigung von Ammoniak oder Aminen mit Senfölen, z. B. $C_2H_5 \cdot N : CS + NH_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Aethyl-, Smp. 113°; symm. Diäthyl-, Smp. 77°; Triäthyl-, Smp. 26°; Teträthyl-, flüss. Sdp. 216°; Methyläthyl-, Smp. 54°. Allyl- (Thiosinamin), aus Allylsenföl und NH_3, Smp. 74°. Anlagerung von Halogenalkylen an Thioharnstoff führt dagegen zu Salzen alkylirter Pseudoharnstoffe, stark basischer Substanzen, in denen Alkyl an Schwefel gebunden ist z. B. $HN : C(SC_2H_5) \cdot NH_2 \cdot HJ$, geht beim Kochen mit Ammoniak in Guanidin und Aethylmercaptan über.

Sog. Thiohydantoïn, $\overline{NH \cdot C(NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO}$, entsteht aus Thioharnstoff und Chloressigsäure, weicht jedoch in Bezug auf Constitution und Verhalten von dem gewöhnlichen Hydantoïn (S. 331) völlig ab und erscheint als Derivat des Pseudothioharnstoffs.

Amidosulfonsäuren.

Taurin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (Gmelin). Das Taurin (Amidoäthylsulfosäure) gehört zu den Spaltungsproducten des Eiweisses im Thierkörper und findet sich in der Galle des Ochsen und anderer Thiere, wie auch in den Nieren etc. Synthetisch lässt es sich u. a. aus Chloraethylsulfosäure $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ und Ammoniak gewinnen. Grosse Prismen, in heissem Wasser leicht löslich; in absolutem Alkohol unlöslich. Beim Erwärmen über 240° erleidet es Zersetzung. Von neutraler Reaction, erscheint es seiner Constitution gemäss sowohl als Base, wie als Säure, vermag jedoch nur mit Metalloxyden Salze zu bilden, wie z. B. $C_2H_6NSO_3Na$, zerfliessliche Krystallmasse: $(C_2H_6NSO_3)_2Ca$, leicht lösliche feine Nadeln; $C_2H_6NSO_3Ag$, in Wasser mässig lösliche Tafeln. Aus seiner Lösung in Säuren scheidet sich das Taurin unverändert wieder aus; nur salpetrige Säure führt es in Isaethionsäure über. Von Alkalien wird es erst beim Schmelzen angegriffen.

Alkylirte Thionylamine, RN : SO (Michaëlis). Diese Körper entstehen durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylchlorid auf 3 Mol. des wasserfreien Amins:

$$SOCl_2 + 3\,RNH_2 = RN : SO + 2\,RNH_2 \cdot HCl,$$

und bilden stechend riechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeiten.

Thionylmethylamin, $CH_3N : SO$, Sdp. 58°. — Thionylaethylamin, $C_2H_5N : SO$, Sdp. 73°. — Thionylpropylamin, $n\text{-}C_3H_7N : SO$, Sdp. 104°.

Alkylirte Sulfaminsäuren, $R_2N \cdot SO_3H$.

Aethylsulfaminsäure, $(C_2H_5)HN \cdot SO_3H$. Man kocht das Product aus SO_3 und Aethylamin mit Barytwasser und leitet CO_2 ein; in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Calciumsalz (+ $2H_2O$), glänzende Prismen, ziemlich löslich. Baryumsalz (+ $^1/_2H_2O$), in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Schuppen.

Diäthylsulfaminsäure, $(C_2H_5)_2N \cdot SO_3H$. Aus Diäthylamin wie die Aethylsulfaminsäure. Baryumsalz (+ $2H_2O$), in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Das bei ca. 208° siedende Chlorid, $(C_2H_5)_2N \cdot SO_2Cl$, aus Diäthylaminchlorhydrat und SO_2Cl_2, ist ein in Wasser unlösliches, schweres Oel.

Aus freien Aminen und SO_2Cl_2, erhält man Sulfamide, wie z. B. Tetramethylsulfamid, $(CH_3)_2N \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$, leicht sublimirbare Krystalle; Smp. 73°. — Dimethylsulfamid, $(CH_3)_2N \cdot SO_2 \cdot NH_2$ aus Aether sechsseitige Prismen; Smp. 96·5°.

Diazosulfosäuren.

Diazomethandisulfonsaures Kali, $N_2 : C(SO_3K)_2 + H_2O$, erhält man aus dem Einwirkungsproduct von Cyankalium auf Kaliumbisulfit, $CH(NH_2)(SO_3K)_2$, durch salpetrige Säure (B. **28**, 2377; **29**, 2161). Es verhält sich dem Diazomethan völlig analog, und gibt daher z. B. mit Jod: $J_2C(SO_3K)_2$; aus diesem Salz bekommt man bei der Reduction Methandisulfosäure etc.

Ueber Hydrazisulfosäuren aus Diazoverbindungen s. B. **28**, 1847.

Beim Erwärmen von Hydrazinen (s. o.) mit Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$ bilden sich die Kaliumsalze von Hydrazinsulfonsäuren, z. B. äthylhydrazinsulfonsaures Kalium, $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3K$, feine Nadeln, die sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether fast gar nicht lösen, und beim Kochen mit Säuren wieder in Aethylhydrazin und Schwefelsäure zerfallen. Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd, das man in die concentrirte Lösung einträgt, führen dieses Salz schon in der Kälte in diazoäthansulfonsaures Kalium $C_2H_5 \cdot N : N \cdot SO_3K$ über, das aus seiner wässrigen Lösung

durch Alkohol in feinen Blättchen oder Nadeln ausgefällt wird, die beim Erhitzen heftig verpuffen und beim Kochen mit Säuren Stickstoff entwickeln. Dieses Salz gehört zu der Classe der für die aromatischen Verbindungen besonders wichtigen Diazokörper (s. d.), in denen die zweiwerthige Gruppe $\cdot N:N \cdot$ mit der einen disponiblen Valenz direct an Kohlenstoff, mit der anderen an ein Atom eines anderen Elements gebunden ist.

Selen und Tellurverbindungen.

Diese Substanzen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den analog zusammengesetzten Schwefelverbindungen.

Aethylselenhydrat, $C_2H_5 \cdot SeH$, ist eine mercaptanähnliche salzbildende, höchst widrig riechende und flüchtige Flüssigkeit. Aethylselenid, $C_2H_5 \cdot Se \cdot C_2H_5$, Sdp. 108°; vereinigt sich direct mit den Halogenen zu Verbindungen, wie $(C_2H_5)_2SeBr_2$. Aethylselenoxyd, $(C_2H_5)_2SeO$, ist eine Base. Mit Halogenalkylen gibt es die den Sulfinverbindungen analogen Seleninverbindungen z. B. $(C_2H_5)_3SeJ$.

Aethyltellurid, $C_2H_5 \cdot Te \cdot C_2H_5$, siedet bei 137.5° und vereinigt sich ebenfalls mit Halogenen und Halogenalkylen zu Substanzen wie $(C_2H_5)_2TeBr_2$, $(C_2H_5)_3TeJ$. Das Aethyltelluroxyd, $(C_2H_5)_2TeO$, ist eine starke Base.

Phosphorhaltige Verbindungen.

Vom gasförmigen Phosphorwasserstoff PH_3 leiten sich bei theilweisem oder vollständigem Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkyle die primären, secundären und tertiären **Phosphine** in genau derselben Weise ab, wie die Amine (S. 303) vom Ammoniak; desgleichen kennt man vom Phosphoniumjodid PH_4J etc. derivirende Phosphoniumverbindungen, den Ammoniumverbindungen völlig analog.

$PH_2(CH_3)$	$PH(CH_3)_2$	$P(CH_3)_3$	$P(CH_3)_4J$
Methylphosphin (primär)	Dimethylphosphin (secundär)	Trimethylphosphin (tertiär)	Tetramethylphosphoniumjodid

Die Phosphine, deren Auftreten zuerst von Thénard (1845) bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Phosphorcalcium beobachtet wurde und deren genauere Kenntniss man namentlich den eingehenden Untersuchungen von A. W. Hofmann verdankt — sind farblose flüchtige Substanzen von penetrantem, betäubendem Geruch, in Wasser kaum löslich, und oxydiren sich, im Gegensatz zu den Aminen, an der Luft mit einer Energie, die sich bis zur Selbstentzündung steigern kann; man hat sie daher unter Ausschluss der Luft darzustellen. Während die basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs nur äusserst gering sind, treten dieselben in den primären Phosphinen deutlicher zu Tage; die dreifach alkylirten oder tertiären Phosphine besitzen schon einen ausgeprägt basischen Charakter, obwohl ihre Salze nicht sehr beständig sind; die Phosphoniumbasen wetteifern in dieser Beziehung mit Alkalien.

Die Jodhydrate primärer und secundärer Phosphine entstehen neben einander durch Wechselwirkung von Phosphoniumjodid und Jodalkylen bei 120—150° in Gegenwart von Zinkoxyd:

$$2PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_3J + ZnJ_2 + H_2O;$$
$$2P(C_2H_5)H_3J + 2C_2H_5J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_2J + ZnJ_2 + H_2O.$$

Trägt man das so erhaltene Gemenge von primärem und secundärem Salz in Wasser ein, dann wird das erstere zerlegt, und das un-

lösliche primäre Phosphin ausgeschieden; die secundäre Base wird hierauf durch Zusatz von Natronlauge gleichfalls für sich in Freiheit gesetzt.

Während aus Ammoniak und Jodalkylen alle Klassen von Aminen entstehen, erhält man beim Erhitzen von Phosphoniumjodid mit einem Alkohol im Einschmelzrohr auf ca. 160° nur tertiäre Phosphine und Phosphoniumverbindungen; der HJ des PH_4J bildet hierbei zuerst Jodalkyle, die sodann auf PH_3 einwirken (vgl. S. 304). Durch Kalilauge werden nur die tertiären Phosphine in Freiheit gesetzt, die Phosphoniumjodide dagegen nicht angegriffen. Tertiäre Phosphine gewinnt man auch aus Phosphortrichlorid und Zinkalkylen:

$$2PCl_3 + 3Zn\ (C_2H_5)_2 = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2.$$

Primäre Phosphine (krystallisirte Chlorhydrate und Platinsalze).

Methylphosphin, $CH_3 \cdot PH_2$. Heftig riechendes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Gas. Sdp. — 14°. Aethylphosphin, $C_2H_5 \cdot PH_2$. Leicht entzündliche Flüssigkeit. Sdp. 25°. Isopropylphosphin, $C_3H_7 \cdot PH_2$. Sdp. 41°. — Isobutylphosphin, $C_4H_9 \cdot PH_2$. Sdp. 62°. — Isoamylphosphin, $C_5H_{11} \cdot PH_2$. Sdp. 107°. — Norm. Octylphosphin, $C_8H_{17} \cdot PH_2$. Sdp. 184—187°.

Wie der Phosphorwasserstoff PH_3 durch rauchende Salpetersäure zur dreibasischen Phosphorsäure $OP(OH)_3$ oxydirt wird, gehen die primären Phosphine in die zweibasischen Alkylphosphinsäuren über; so erhält man beispielsweise aus Methylphosphin $P(CH_3)H_2$ die Methylphosphinsäure $OP(CH_3)(OH)_2$. (A. W. Hofmann. 1872.)

Methylphosphinsäure, $OP(CH_3)(OH)_2$. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche, hygroskopische wallrathähnliche Krystallmasse, Smp. 105°; fast unzersetzt flüchtig. Zweibasische Säure. Aethylphosphinsäure, $OP(C_2H_5)(OH)_2$. Der vorigen gleichend. Smp. 44°. Destillirbar. Isopropyl-, Smp. gegen 70°; Isobutyl-, Smp. 100°; Isoamyl-Smp. 160°; paraffinähnlich.

Secundäre Phosphine.

Dimethylphosphin, $(CH_3)_2PH$, Sdp. 25°, und Diäthylphosphin, Sdp. 85°, an der Luft entzündliche Flüssigkeiten; Diisopropylphosphin, $(C_3H_7)_2PH$, Sdp. 118°, und Diisobutylphosphin, $(C_4H_9)_2PH$, Sdp. 153°, an der Luft wenig beständiger.

Oxydation vermittelst Salpetersäure führt die secundären Phosphine in die einbasischen Dialkylphosphinsäuren $OPR_2(OH)$ über.

Dimethylphosphinsäure $OP(CH_3)_2(OH)$. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, paraffinartige, an der Luft braun werdende Krystallmasse. Smp. 76°. Destillirbar. — Diäthyl-, Diisopropyl-, Diisobutyl- und Diisoamylphosphinsäure sind ölförmig.

Tertiäre Phosphine.

Trimethylphosphin, $(CH_3)_3P$. Furchtbar riechende in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Sdp. 40—42°. Triäthylphosphin, $(C_2H_5)_3P$. Dem vorigen ähnlich. Sdp. 128°. Triisobutylphosphin, $(C_4H_9)_3P$. Sdp. 215°. Triisoamylphosphin, $(C_5H_{11})_3P$, Sdp. 300°.

Die tertiären Phosphine gehen bei der Sauerstoffaufnahme zunächst in Phosphinoxyde über, wie Triäthylphosphinoxyd, $P(C_2H_5)_3O$, zerfliessliche Nadeln, Smp. 53°, Sdp. 243°; in ätherischer Lösung verbinden sie sich direct mit Schwefel zu den schön krystallisirenden Phosphinsulfiden, wie Triäthylphosphinsulfid, $P(C_2H_5)_3S$ (Prismen, Smp. 94°); auch mit Halogenen liefern sie Additionsproducte; in Wasser unlösliche, höchst charakteristische Verbindungen erhält man mit Schwefel-

kohlenstoff, z. B. den unzersetzt sublimirenden Körper $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$, Smp. 95°, dessen Bildung man sowohl als Reaction auf tertiäre Phosphine, wie auf Schwefelkohlenstoff benutzen kann. Wie aus der Entstehung aller dieser Substanzen hervorgeht, besitzt das elektronegative Phosphoratom in Verbindung mit drei Alkylgruppen die Eigenschaften eines elektropositiven, zweiwerthigen Radicals.

Phosphoniumverbindungen, in ihrem Gesammtverhalten den Ammoniumverbindungen völlig analog.

Tetramethylphosphoniumjodid, $(CH_3)_4PJ$. Aus Trimethylphosphin und Methyljodid. Glänzende Krystalle. — Entsprechende Salze mit den Radicalen Aethyl, Isopropyl, Isobutyl und Isoamyl sind bekannt. Durch Kalilauge werden dieselben nicht angegriffen, gehen aber mit feuchtem Silberoxyd in Phosphoniumoxydhydrate über. — Tetramethylphosphoniumoxydhydrat, $(CH_3)_4P(OH)$, an der Luft zerfliessliche, stark kaustische Krystallmasse, gibt mit Säuren krystallisirende Salze.

Die Phosphorigsäureester, aus PCl_3 und Alkoholen darstellbar, sind theilweise isomer mit den Phosphinsäuren.

Methylphosphorige Säure, $CH_3 \cdot O \cdot P(OH)_2$, und Aethylphosphorige Säure, $C_2H_5 \cdot O \cdot P(OH)_2$, sind sowohl in freiem Zustande, wie auch in Salzform gegen heisses Wasser sehr unbeständig. — Triäthylphosphit, $(C_2H_5 \cdot O)_3P$, Flüssigkeit, Sdp. 191°, geht unter Sauerstoffabsorption in Triäthylphosphat über.

Die Phosphorsäureester leiten sich von der Phosphorsäure (wie die Salze) in drei Reihen ab; die neutralen Ester sind destillirbar.

Methylphosphorsäure, $CH_3 \cdot O \cdot PO(OH)_2$, beim Zusetzen von Methylalkohol zu $POCl_3$, zweibasische Säure. — Dimethylphosphorsäure, $(CH_3 \cdot O)_2PO(OH)$, beim Zugiessen von $POCl_3$ zu Methylalkohol, syrupöse einbasische Säure. — Trimethylphosphat, $(CH_3 \cdot O)_3PO$, wasserlösliches Oel, Sdp. 197°. — Ganz entsprechend sind die Aethylverbindungen zusammengesetzt; Triäthylphosphat, $(C_2H_5 \cdot O)_3PO$, Sdp. 215°.

Arsenhaltige Verbindungen.

Die Untersuchung der hierhergehörigen, das „Radical" $As(CH_3)_2$ enthaltenden Kakodylverbindungen (s. u.) durch Bunsen (von 1837 an, vgl. S. 41) war von ausserordentlicher Tragweite für die Entwickelung des Begriffs Radical und damit der organischen Chemie. Umfassende Arbeiten auf diesem Gebiete verdankt man ferner A. v. Baeyer.

Tertiäre Arsine und Arsoniumverbindungen.

Man kennt tertiäre Arsine, wie Trimethylarsin, $As(CH_3)_3$, welche zwar keinen basischen Charakter mehr besitzen, wie die tertiären Phosphine, bei denen jedoch die metallische Natur des Arsens sich durch eine sehr stark hervortretende Verwandtschaft zu O, S, Cl_2 etc. äussert.

Die Arsine entstehen aus $AsCl_3$ und Zinkalkylen oder Arsennatrium und Alkyljodiden bei Luftabschluss.

$$2\,AsCl_3 + 3\,Zn(CH_3)_2 = 2\,As(CH_3)_3 + 2\,ZnCl_2;$$
$$AsNa_3 + 3\,CH_3J = As(CH_3)_3 + 3\,NaJ.$$

Die tertiären Arsine vereinigen sich direct mit Alkyljodiden zu Arsoniumjodiden, wie $As(CH_3)_4J$, die sich durch feuchtes Silberoxyd in Arsoniumoxydhydrate — starke Basen — wie $As(CH_3)_4OH$, über-

führen lassen. Beim Erwärmen gehen umgekehrt die Verbindungen vom Typus AsR_5 leicht in solche vom Typus AsR_3 über.

Man gelangt derart vom Trimethylarsin durch successive Anlagerung von Chlor und Abspaltung von Chlormethyl zuletzt zu Arsentrichlorid:

$$As(CH_3)_3 + Cl_2 = As(CH_3)_3Cl_2 = As(CH_3)_2Cl + CH_3Cl;$$
$$As(CH_3)_2Cl + Cl_2 = As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl;$$
$$As(CH_3)Cl_2 + Cl_2 = As(CH_3)Cl_4 = AsCl_3 + CH_3Cl.$$

Mit wachsender Anzahl der Chloratome findet der Zerfall immer leichter statt, sodass sich $As(CH_3)Cl_4$ schon bei 0° spaltet und $AsCl_5$ nicht bekannt ist.

Arsentrimethyl, $As(CH_3)_3$, unter 100° siedendes, in Wasser unlösliches Oel, das sich direct mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen verbindet und an der Luft raucht. Tetramethylarsoniumjodid, $As(CH_3)_4J$, krystallisirt in Tafeln und ist gegen Kalilauge sehr beständig, gibt aber mit feuchtem Silberoxyd das stark basische und salzbildende Tetramethylarsoniumoxydhydrat, $As(CH_3)_4OH$, zerfliessliche Tafeln. — Arsentriäthyl, $As(C_2H_5)_3$, unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 140° siedendes, unangenehm riechendes und an der Luft rauchendes Oel. Tetraäthylarsoniumjodid, $As(C_2H_5)_4J$, Oel, das sich durch Kalilauge reinigen lässt und mit Silberoxyd in das alkalische, salzbildende Tetraäthylarsoniumoxydhydrat $As(C_2H_5)_4OH$, übergeht.

Secundäre Arsine: Kakodylverbindungen.

Durch Destillation von Arsentrioxyd mit Kaliumacetat entsteht hauptsächlich Kakodyloxyd (κακός und ὀδεῖν, stinkend; Cadet 1760):

$$O:As\cdot O\cdot As:O + 4\,CH_3\cdot CO_2K$$
$$= (CH_3)_2As\cdot O\cdot As(CH_3)_2 + 2\,CO_3K_2 + 2\,CO_2.$$

Von kleinen Mengen des selbstentzündlichen Kakodyls befreit man rohes Kakodyloxyd, indem man mit conc. Salzsäure und $HgCl_2$ destillirt:

$$(CH_3)_2As\cdot O\cdot As(CH_3)_2 + 2\,ClH = 2\,ClAs(CH_3)_2 + H_2O.$$

Das Kakodylchlorid (Dimethylarsenchlorid), $ClAs(CH_3)_2$, bildet eine betäubend riechende, specifisch schwere und in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die etwas höher als 100° siedet. Reduction verwandelt es in das bei 36° siedende, selbstentzündliche Dimethylarsin. Durch Destillation mit Kalilauge in einem CO_2-strome liefert es das reine Kakodyloxyd (Dimethylarsenoxyd), $(CH_3)_2As\cdot O\cdot As(CH_3)_2$. Unerträglich riechendes, die Schleimhäute stark angreifendes Oel. Erstarrt bei — 25° und siedet gegen 150°. $D_{15} = 1{\cdot}462$. In Wasser schwer löslich. An der Luft raucht es nicht und entzündet sich auch nicht von selbst. Mit Säuren, z. B. Salzsäure (s. o.) bildet es Salze, ganz wie ein Metalloxyd. Mit $HgCl_2$ bildet Kakodyloxyd die in 29 Th. siedenden Wassers lösliche Verbindung $As_2(CH_3)_4O\cdot 2\,HgCl_2$, rhombische Tafeln.

Kakodyl (Di-arsendimethyl), $(CH_3)_2As\cdot As(CH_3)_2$. Ist als das nur in verdoppeltem Zustande existenzfähige freie Radical zu betrachten. Durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 100° in einer Kohlendioxydatmosphäre. Wasserhelle, leichtbewegliche und an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit, specifisch schwer und in Wasser kaum löslich. Krystallisirt bei — 6°; siedet bei 170°. Vereinigt sich mit Sauerstoff zu Kakodyloxyd, s. o.; mit Chlor zu Kakodylchlorid (s. o.), und weiter zu Kakodyltrichlorid (Dimethylarsentrichlorid) $Cl_3As(CH_3)_2$, wasserhelle Säulen, bei 50° CH_3Cl abgebend; mit Schwefel zu Kakodyl-

sulfid, $(CH_3)_2As \cdot S \cdot As(CH_3)_2$, schweres an der Luft leicht entzündliches Oel und weiter zu Kakodyldisulfid, $(CH_3)_2As \cdot S \cdot S \cdot As(CH_3)_2$, rhombische Tafeln, Smp. 50°. Kakodylcyanid, $(CH_3)_2As \cdot CN$, aus dem Chlorid und $Hg(CN)_2$, glänzende Prismen, Smp. 33°, Sdp. 140°.

Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure), $OAs^V(CH_3)_2 \cdot OH$. Durch Oxydation von Kakodyloxyd mit feuchtem HgO; leicht lösliche rhombische Säulen, Smp. 200°. Geruchlos. Gibt krystallisirbare Salze.

Arsendiäthyl, $(C_2H_5)_2As \cdot As(C_2H_5)_2$, selbstentzündlich. Sdp. ca. 200°.

Primäre Arsine.

Methylarsendichlorid, $As(CH_3)Cl_2$. Aus Kakodyltrichlorid (s. o.) bei 50° und daher auch aus Kakodylsäure und Salzsäure. In Wasser lösliche Flüssigkeit, Sdp. 133°. Mit Kaliumcarbonat gibt es Methylarsenoxyd, $As(CH_3)O$, Würfel, Smp. 95°. Mit SH_2 entsteht Methylarsensulfid $As(CH_3)S$, Blättchen, Smp. 110°.

Methylarsinsäure, $OAs^V(CH_3)(OH)_2$, aus dem Methylarsendichlorid mit feuchtem Silberoxyd. Krystallisirt in Tafeln und ist eine starke zweibasische Säure.

Aethylarsendichlorid, $As(C_2H_5)Cl_2$, Flüssigkeit. Sdp. 156°. Auch äthylhaltige Arsinsäuren sind bekannt.

Antimon- und Wismuthhaltige Verbindungen.

Antimonhaltige Verbindungen, die sich an diejenigen des Arsens anschliessen, wurden von Löwig 1850 entdeckt und namentlich von Landolt genauer untersucht; dargestellt wurden vorzugsweise Tri- und Tetraalkylverbindungen.

Trimethylstibin, $(CH_3)_3Sb$. Das Destillationsproduct, $(CH_3)_4SbJ$, aus Antimonnatrium und Jodmethyl wird nochmals in einem Kohlendioxydstrome rectificirt. Das so erhaltene Trimethylstibin (Antimontrimethyl), $(CH_3)_3Sb$, ist eine zwiebelartig riechende, sich an der Luft rasch oxydirende Flüssigkeit. Sdp. 81°. $D_{15} = 1{\cdot}523$. Vereinigt sich äusserst energisch, wie mit O, auch mit S, Cl_2, Br_2, J_2 zu krystallisirenden Verbindungen. Tetramethylstiboniumjodid, $(CH_3)_4SbJ$, bildet hexagonale, in 3—4 Thln. Wasser lösliche Tafeln und gibt mit Silberoxyd das Hydrat $(CH_3)_4Sb(OH)$, krystallinische, zerfliessliche, starke Base.

Triäthylstibin, $(C_2H_5)_3Sb$. In Wasser nicht lösliche Flüssigkeit. Sdp. 159°. Es besitzt ganz das Vereinigungsbestreben der Methylverbindung und zersetzt sogar Salzsäure um das Triäthylstibinchlorid, eine ölige Flüssigkeit, zu bilden:

$$(C_2H_5)_3Sb + 2ClH = (C_2H_5)_3SbCl_2 + H_2.$$

Das Triäthylstibinbromid $(C_2H_5)_3SbBr_2$, erstarrt bei —10°; das Jodid schmilzt bei 70·5°. Tetraäthylstiboniumjodid, $(C_2H_5)_4SbJ$, krystallisirt und gibt mit feuchtem Silberoxyd das stark basische, salzbildende Hydrat. —

Die Wismuthhaltigen Alkylverbindungen des Typus BiR_3 weichen in Folge der stark electropositiven Natur des Wismuths selbst von den übrigen Alkylverbindungen der Stickstoffgruppe sehr merklich ab; sie sind leicht zersetzlich und vermögen nicht sich mit Jodalkylen zu vereinigen, so dass man hier also keine Tetraalkylverbindungen kennt.

Trimethylbismuthin (Wismuthtrimethyl), $(CH_3)_3Bi$. Leicht bewegliche, sehr unangenehm riechende, sich an der Luft rasch oxydirende Flüssigkeit. Sdp. 110°. $D_{18} = 2{\cdot}30$. Concentrirte Salzsäure zersetzt es unter Entwickelung von Methan: $(CH_3)_3Bi + 3ClH = BiCl_3 + 3CH_4$. Chlor (ebenso Brom) liefert $(CH_3)_2BiCl$ und CH_3Cl.

Triäthylbismuthin (Wismuthtriäthyl), $(C_2H_5)_3Bi$. Leicht entzündliche Flüssigkeit, die auf etwa 150° erwärmt, explodirt; unter 79 *mm* siedet sie dagegen constant bei 107°. Auch mit Wasserdampf lässt sie sich unverändert destilliren.

Wismuthäthylchlorid, $Bi(C_2H_5)Cl_2$, Blättchen, gibt mit Jodkalium das goldgelbe Tafeln bildende Jodid, $Bi(C_2H_5)J_2$; aus diesem erhält man mit Kali das Oxyd $Bi(C_2H_5)O$, als gelbes, amorphes, an der Luft entzündliches Pulver.

Aehnliche, nur unter sehr stark vermindertem Druck flüchtige Wismuthverbindungen kennt man mit Isobutyl und Isoamyl.

Siliciumverbindungen.

Im periodischen System ist das Silicium der Nachbar des Kohlenstoffs; die Elementaratome beider treten mit derselben Werthigkeit auf und auch in den physikalischen Eigenschaften haben beide Elemente grosse Aehnlichkeit. In Folge dessen verhalten sich die Alkylverbindungen des Siliciums in mehrfacher Hinsicht ganz wie Kohlenwasserstoffe; das Siliciumtetramethyl, $Si(CH_3)_4$, beispielsweise gleicht sehr dem Tetramethylmethan, $C(CH_3)_4$; u. s. f. Die anscheinend fast unbegrenzte Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich untereinander zu verketten, kommt indessen den Siliciumatomen nur in weit geringerem Maasse zu, und dieser Umstand, sowie auch die schwache Verwandtschaft des Siliciums zum Wasserstoff, schränken die Anzahl derartiger künstlich dargestellter Siliciumverbindungen den Kohlenstoffverbindungen gegenüber wesentlich ein. Die Kenntniss dieses theoretisch merkwürdigen Gebiets verdankt man den Forschungen von Friedel und Ladenburg.

Siliciumtetramethyl (Silicopentan), $Si(CH_3)_4$. Aus $SiCl_4$ und Zinkmethyl bei zuletzt 200°: $SiCl_4 + 2\,Zn(CH_3)_2 = Si(CH_3)_4 + 2\,ZnCl_2$.

Farblose, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende und luftbeständige Flüssigkeit. Sdp. 30—31°. Entzündet brennt sie unter Wegrauchen von SiO_2.

Siliciumtetraäthyl (Siliconanan), $Si(C_2H_5)_4$. Aus $SiCl_4$ und Zinkäthyl bei 160°. Farblose, in Wasser unlösliche, kohlenwasserstoffähnliche und gegen Reagentien sehr beständige Flüssigkeit. $D_0 = 0{\cdot}8341$. Sdp. 153°. — Bei der Einwirkung von Chlor entsteht neben höheren Substitutionsproducten das gegen 185° siedende Siliconanylchlorid $SiC_8H_{19}Cl$, welches sich mittelst Kaliumacetat in den flüssigen, campherähnlich riechenden Siliconanylalkohol, $SiC_8H_{19}(OH)$, Sdp. 190°, überführen lässt. Letzterer gibt mit metallischem Natrium ein durch Wasser zerlegbares Alkoholat. In seinen Eigenschaften und seinem Verhalten erscheint das Siliciumtetraäthyl somit vollständig als ein Nonan, in welchem nur ein Kohlenstoffatom durch ein Siliciumatom ersetzt ist.

Kieselsäureester. Bei der Sättigung von Alkoholen $R{\cdot}OH$ mit Siliciumchlorid entstehen flüssige Tetraalkylsilicate, $Si(OR)_4$, und durch weitere Condensation liefern dieselben Hexaalkyldisilicate, $Si_2O(OR)_6$ (= $Si(OR)_3{\cdot}O{\cdot}Si(OR)_3$). Tetramethylsilicat, $Si(OCH_3)_4$, siedet bei 122°. Tetraäthylsilicat, $Si(OC_2H_5)_4$, siedet bei 165°. Hexamethyldisilicat, $Si_2O(OCH_3)_6$, siedet bei 202°. Hexaäthyldisilicat, $Si_2O(OC_2H_5)_6$, siedet bei 236°. Durch Wasser werden diese Ester langsam zersetzt. Vermittelst Erhitzen mit $SiCl_4$ in passenden Verhältnissen gelangt man von den Estern zu den destillirbaren und reactionsfähigen Chloriden $SiCl(OR)_3$, $SiCl_2(OR)_2$, $SiCl_3(OR)$.

Aus dem Tetraäthylsilicat erhält man beispielsweise auf diesem Wege die Chloride $SiCl(OC_2H_5)_3$, Sdp. 155—157°; $SiCl_2(OC_2H_5)_2$, Sdp. 136—138°; $SiCl_3(OC_2H_5)$, Sdp. 104°.

Durch Zinkäthyl und Natrium werden dem Tetraäthylsilicat successive alle Aethoxylgruppen (OC_2H_5) entzogen und durch Aethylreste ersetzt:
$2\ Si(OC_2H_5)_4 + Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2\ Si(OC_2H_5)_3C_2H_5 + 2\ C_2H_5ONa + Zn$. Man erhält hierbei nacheinander die Verbindungen: $Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$, $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$, $Si(C_2C_5)_3(OC_2H_5)$, $Si(C_2H_5)_4$ — Siliconanan, s. o., und unter Austritt von C_2H_4 als Endproduct Silicoheptan $Si(C_2H_5)_3H$.

Triäthylsiliciumwasserstoff (Silicoheptan), $Si(C_2H_5)_3H$. Farblose, luftbeständige und in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $D_0 = 0{\cdot}751$. Sdp. 107°. Das an Silicium gebundene Wasserstoffatom ist sehr reactionsfähig, so dass z. B. rauchende Salpetersäure, welche Siliconanan kaum angreift, auf das Silicoheptan mit grösster Heftigkeit einwirkt. — Triäthylsiliciumäthylat (Aethylsilicoheptyloxyd), $Si(C_2H_5)_3(OC_2H_5)$, aus Tetraäthylsilicat mit Zinkäthyl und Natrium (s. o.) entstehend; luftbeständige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit. Sdp. 153°. Tauscht nach mehrstündigem Erhitzen mit Acetylchlorid auf 180° die Aethoxylgruppe gegen ein Chloratom aus: $Si(C_2H_5)_3(OC_2H_5) + C_2H_3O \cdot Cl = Si(C_2H_5)_3Cl + C_2H_3O \cdot OC_2H_5$. — Silicoheptylchlorid, $Si(C_2H_5)_3Cl$, an der Luft rauchende Flüssigkeit. $D_0 = 0{\cdot}9249$. Sdp. 143·5°. Lässt man auf dieses Chlorid die berechnete Menge verdünntes wässriges Ammoniak unter Abkühlung einwirken, so erhält man den Silicoheptylalkohol (Triäthylsilicol), $Si(C_2H_5)_3OH$. Derselbe bildet eine farblose, campherähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 154°; mit Natrium liefert der, den tertiären Alkoholen vergleichbare Körper eine alkoholähnliche, zerfliessliche Verbindung $Si(C_2H_5)_3ONa$. — Silicoheptylbromid, $Si(C_2H_5)_3Br$, ist durch directe Bromirung des Silicoheptans darstellbar, siedet bei 161° und ist dem Silicoheptylchlorid sehr ähnlich. — Silicoheptyloxyd, $(C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot Si(C_2H_5)_3$. Entsteht u. a., indem man dem Silicoheptylalkohol durch Schwefelsäure oder P_2O_5 Wasser entzieht; dieser Aether bildet eine farblose und nahezu geruchlose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 231°.

Diäthylsiliciumdiäthylat, $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$. Aus Tetraäthylsilicat vermittelst Zinkäthyl und Natrium, s. o. Angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 156°. Bildet beim Erhitzen mit Acetylchlorid $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)Cl$ und $Si(C_2H_5)_2Cl_2$, leicht destillirbare, an der Luft rauchende Flüssigkeiten. Die zweite gibt bei der Zersetzung durch Wasser Diäthylsilicoketon, $SiO(C_2H_5)_2$, in Wasser unlöslich, zähflüssig und hochsiedend.

Aethylsiliciumtriäthylat, $Si(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$. Aus Tetraäthylsilicat mit Zinkäthyl und Natrium zunächst entstehend. Angenehm riechende, bei 158·5° siedende Flüssigkeit; gibt durch Verseifung mit conc. Kalilauge Silicopropionsäure $(C_2H_5)SiO \cdot OH$, die aus ihrer Lösung in Kalilauge durch Salzsäure oder Salmiak als weisses, amorphes Pulver gefällt wird. Aethylsiliciumtrichlorid, $Si(C_2H_5)Cl_3$, aus dem Triäthylat mit Acetylchlorid; bei 100° siedende, stark rauchende Flüssigkeit die mit Wasser rasch Silicopropionsäure liefert.

Siliciumhexaäthyl, $(C_2H_5)_3Si \cdot Si(C_2H_5)_3$. Aus Si_2J_6 und Zinkäthyl. Oel. Sdp. 250—253°.

Alkylverbindungen der Germaniumgruppe.

Den Verbindungen des Siliciums ganz entsprechend zusammengesetzt sind die der vierwerthigen Elemente Germanium, Zinn und Blei.

Germaniumverbindungen. Germaniumtetraäthyl, $Ge(C_2H_5)_4$, durch Eintragen des Vereinigungsproducts von $GeCl_4$ und $2\ Zn(C_2H_5)_2$ in Wasser (Winkler 1887). Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, etwas leichter als Wasser, bei etwa 160° siedend. Vom Sauerstoff der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen;

entzündet, verbrennt es mit gelbrother Flamme, indem Germaniumoxyd GeO_2 wegraucht. Wie die Existenz des Elementes Germanium selbst, wurde auch diejenige der Aethylverbindung (mit deren muthmaasslichem spec. Gew. 0·96 und dem Sdp. 160°) von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems in völlig zutreffender Weise vorausgesagt.

Zinnverbindungen. Zinntetramethyl, $Sn(CH_3)_4$, durch Erhitzen von Zinnnatrium mit Methyljodid (Ladenburg); ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $D_0 = 1{\cdot}3138$. Sdp. 78°. — Zinntrimethyljodid, $Sn(CH_3)_3J$, neben dem vorigen entstehend. Sdp. 170°. — Zinndimethyljodid, $Sn(CH_3)_2J_2$. Aus Stanniol und Methyljodid bei 150°; gelbe monocline Krystalle; Smp. 30°; Sdp. 228°.

Aethylverbindungen des Zinns kennt man nach drei verschiedenen Typen: Zinntetraäthyl, $Sn(C_2H_5)_4$; Zinntriäthyl, $Sn_2(CH_5)_6$; Zinndiäthyl, $Sn_2(C_2H_5)_4$.

Zinntetraäthyl, $Sn(C_2H_5)_4$. Aus Zinnchlorid $SnCl_4$ und Zinkäthyl (Frankland). Farblose, ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $D_{23} = 1{\cdot}187$. Sdp. 181°. Jod spaltet (im Gegensatz zu den beständigen Kohlenwasserstoffen und Siliciumverbindungen) die Alkyle ab, z. B.: $Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_2H_5J$. Eine ähnliche Zerlegung erfolgt auch durch concentrirte Salzsäure beim Erwärmen: $Sn(C_2H_5)_4 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6$.

Zinntriäthyl, $Sn_2(C_2H_5)_6$. Beim Erhitzen von Zinnnatrium mit Aethyljodid erhält man hauptsächlich Zinntriäthyljodid, $Sn(C_2H_5)_3J$, als schwere, bei 231° siedende Flüssigkeit, die durch Destillation mit Aetzkali das salzbildende Oxydhydrat, $[Sn(C_2H_5)_3OH]_2$, liefert: Prismen, Smp. 66°; Sdp. 271°. Durch Destillation des Zinntriäthyljodids mit Natrium erhält man das freie Zinntriäthyl, $Sn_2(C_2H_5)_6$, als scharf riechende, in Wasser unlösliche, gegen 270° siedende Flüssigkeit.

Zinndiäthyl, $Sn_2(C_2H_5)_4$. 30stündiges Erhitzen von 1 Th. fein zertheiltem Zinn und 3 Th. Aethyljodid auf 150° liefert Zinndiäthyljodid, $Sn(C_2H_5)_2J_2$, lange, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen; Smp. 44·5°; Sdp. 245°. Ammoniak schlägt aus seiner alkoholischen Lösung Zinndiäthyloxyd, $Sn(C_2H_5)_2O$, als amorphes Pulver nieder; die salzsaure Lösung des Oxyds gibt das Chlorid, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$, Nadeln, Smp. 85°, Sdp. 220°. Aus dem Chlorid erhält man mit Zink das Zinndiäthyl, $Sn_2(C_2H_5)_4$, als dicke, beim Erhitzen in Zinn und Zinntetraäthyl zerfallende Flüssigkeit.

Man kennt Propyl-, Isobutyl- und Isoamylverbindungen des Zinns.

In den **Bleiverbindungen** erscheint das Bleiatom stets vierwerthig. Dargestellt werden sie aus Bleinatrium und Alkyljodiden oder aus Chlorblei und Zinkalkylen.

Bleitetramethyl, $Pb(CH_3)_4$. Bei 110° siedende Flüssigkeit. $D_0 = 2{\cdot}034$. — Bleitetraäthyl, $Pb(C_2H_5)_4$. Wird am einfachsten aus Chlorblei und Zinkäthyl dargestellt: $2\,PbCl_2 + 2\,Zn(C_2H_5) = Pb(C_2H_5)_4 + Pb + 2\,ZnCl_2$. Farblose, wenig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·62. Sdp. (unter 190 *mm*) 152°. Entzündet brennt es mit gelbrother, blaugrün gesäumter Flamme unter Wegrauchen von Bleioxyd. Jod wirkt auf Bleitetraäthyl in gleicher Weise wie auf Zinntetraäthyl ein, und es entsteht das unbeständige Bleitriäthyljodid, $Pb(C_2H_5)_3J$. Ebenso erhält man mit Salzsäure Bleitriäthylchlorid, $Pb(C_2H_5)_3Cl$, glänzende lange Nadeln, die mit Kalihydrat destillirt eine salzbildende Base liefern, das Bleitriäthyloxydhydrat, $Pb(C_2H_5)_3OH$, Nadeln. — Bleitriäthyl, $Pb_2(C_2H_5)_6$, aus einer Legirung von 3 Th. Blei und 1 Th. Natrium durch Aethyljodid unter heftiger Einwirkung; leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, beim Erwärmen und am Licht sich zersetzende Flüssigkeit; $D_{10} = 1{\cdot}471$. Absorbirt an der Luft Sauerstoff und CO_2; vereinigt sich, unter Spaltung des Molecüls, direct mit den Halogenen.

Borhaltige Verbindungen.

Flüssige, esterartige Verbindungen der Borsäure erhält man namentlich durch Einwirkung von Chlorbor, BCl_3, auf Alkohole oder durch Destillation von Borax mit alkylschwefelsaurem Salz. Sie verbrennen mit grüner Flamme (bekannte qualitative Reaction auf Borsäure) und zerfallen mit Wasser sofort in Borsäure und Alkohole. Trimethyl-

borat, $B(OCH_3)_3$, siedet bei 65°; Triäthylborat, $B(OC_2H_5)_3$, bei 120°; Tripropylborat, $B(OC_3H_7)_3$, gegen 175°. Mit B_2O_3 erhitzt liefern sie die nicht destillirbaren Metaborate $[BO \cdot OR]_n$.

Zinkalkyle setzen sich mit den Borsäureestern zu Boralkylen um:

$$2\,B(OC_2H_5)_3 + 3\,Zn(CH_3)_2 = 2\,B(CH_3)_3 + 3\,Zn(OC_2H_5)_2.$$

Bortrimethyl, $B(CH_3)_3$. Furchtbar stechend riechendes Gas, bei — 10° durch 3 Atmosphären condensirbar; entzündet sich an der Luft und verbrennt mit grüner Flamme unter ausserordentlich starker Russbildung; bei plötzlicher Mischung mit Luft oder Sauerstoff explodirt es. — Bortriäthyl, $B(C_2H_5)_3$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. $D_{23} = 0{\cdot}696$. Sdp. 95°. Selbstentzündlich und mit Sauerstoff explodirend. — Man kennt ferner flüssige, destillirbare Verbindungen des Bors, wie $B(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, $B(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$, u.a.

Alkylverbindungen der Aluminiumgruppe.

Aluminiumverbindungen. Am leichtesten werden diese Organometalle durch Erhitzen von Quecksilberalkylen mit Aluminium auf 100° dargestellt. Aluminiumtrimethyl, $Al(CH_3)_3$. Farblose Flüssigkeit, die nur wenig oberhalb des Gefrierpunkts zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrt und bei 130° siedet. Entzündet sich an der Luft und wird durch Wasser in $Al(OH)_3$ und $3\,CH_4$ zerlegt. — Aluminiumtriäthyl, $Al(C_2H_5)_3$. Farblose, an der Luft entzündliche Flüssigkeit die bei 194° siedet. Dampfdichte gef. bei 234° = 4·5, während sich für die Formel 3·9 berechnet. Mit Wasser erfolgt gleichfalls heftige Zersetzung unter Entwicklung von C_2H_6. Durch Jod wird es in Aethylaluminiumjodid, $Al_2(C_2H_5)_3J_3$, Sdp. ca. 350°, übergeführt. — Aluminiumtripropyl, $Al(C_3H_7)_3$. An der Luft entzündliche, gegen 252° siedende Flüssigkeit.

Alkylverbindungen der seltenen Metalle Gallium und Indium sind noch nicht bekannt.

Thalliumverbindungen. Ein Thalliumtriäthyl konnte bisher noch nicht dargestellt werden. Thalliumdiäthylchlorid, $Tl(C_2H_5)_2Cl$, entsteht aus $TlCl_3$ in ätherischer Lösung und $Zn(C_2H_5)_2$. In Wasser und Alkohol schwer löslich krystallisirt es in Schuppen, die sich gegen 200° unter Verpuffung und Bildung von TlCl zersetzen. Aus dem Chlorid sind andere Salze durch Einwirkung von Silbersalzen darstellbar; das derart gewonnene Sulfat liefert mit Barythydrat die freie Base $Tl(C_2H_5)_2OH$, die in feinen Nadeln krystallisirt und alkalisch reagirt, jedoch Kohlendioxyd nicht absorbirt.

Alkylverbindungen der Magnesiumgruppe.

Die Alkylverbindungen der Magnesiumgruppe, insbesondere des Zinks und Quecksilbers, sind in Folge der Leichtigkeit, mit welcher sie die Alkyle abgeben, vorzüglich geeignet zur Uebertragung der niederen Kohlenwasserstoffreste (insbesondere des Methyls, Aethyls, Propyls). Entdecker des Zinkäthyls, und dadurch auch der übrigen Organometalle, wurde Frankland 1849, als er in Bunsens Laboratorium, angeregt durch dessen Arbeiten über das Kakodyl, im geschlossenen Rohr bei erhöhter Temperatur Zink auf Jodäthyl einwirken liess. Jene Untersuchung Frankland's war auch von grosser Tragweite für die Entwicklung des Valenzbegriffs (vgl. S. 46). Zahlreiche Metalle, die keine flüchtigen Wasserstoffverbindungen besitzen, haben doch derartige Alkylverbindungen, deren Moleculargewicht sich leicht durch die Dampfdichte ermitteln lässt, woraus man dann werthvolle Schlüsse auf die Maximalvalenz eines solchen Metalls ziehen kann. So sieht man sich beispielsweise durch die Existenz des flüchtigen Bleitetramethyls (S. 386) veranlasst, das Bleiatom, in Uebereinstimmung mit seiner Stellung im periodischen System, als vierwerthig anzusprechen; sämmtliche Metallatome der Magnesiumgruppe erscheinen zweiwerthig u. s. f.

Berylliumverbindungen. Berylliumäthyl, $Be(C_2H_5)_2$. Durch Erhitzen von Beryllium und Quecksilberäthyl auf 130°. Farblose, an der Luft leicht entzündliche Flüssigkeit vom Sdp. 185—188°. Auch durch Wasser wird sie unter Abscheidung von $Be(OH)_2$ sofort zersetzt. — Berylliumpropyl, $Be(C_3H_7)_2$, an der Luft rauchende Flüssigkeit, destillirt bei 244—246°.

Magnesiumverbindungen. Diese wenig untersuchten festen, nicht flüchtigen und selbst in Kohlendioxydgas brennenden Verbindungen entstehen beim Erhitzen von Magnesiumfeile mit Zinkalkylen unter Luftabschluss; ihre Bildung erfolgt in zwei Phasen, wie diejenige der Zinkalkyle (s. u.). Wasser scheidet aus ihnen sofort MgO ab.

Zinkverbindungen. Man erhitzt Zinkfeile oder angeätztes Zink (das man zur Erleichterung der Reaction verkupfern kann) mit Jodmethyl oder Jodäthyl in einem Digestor auf 100°, oder auch auf dem Wasserbad in einem Glaskolben am Rückflusskühler (indem man den Apparat mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt hält und vorne durch ein Quecksilberventil gegen Luftzutritt schützt). In der ersten Phase findet Anlagerung des Zinks an das Jodalkyl unter Abscheidung fester, krystallinischer Zinkalkyljodide statt; man hat z. B.: $Zn + C_2H_5J = C_2H_5ZnJ$.

Schliesslich erhitzt man dann stets in einer Kohlendioxydatmosphäre, im Oelbad auf 150° und höher, wobei das erste Additionsproduct zerfällt und ein Zinkalkyl überdestillirt: $2C_2H_5ZnJ = C_2H_5ZnC_2H_5 + ZnJ_2$.

Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$. Farblose Flüssigkeit. $D_{10\cdot5} = 1{\cdot}386$. Sdp. 46°.

Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$. Farblose Flüssigkeit. $D_{18} = 1{\cdot}182$. Sdp. 118°.

Zinkpropyl, $Zn(C_3H_7)_2$, Sdp. gegen 150°. Zinkisobutyl, $Zn(C_4H_9)_2$, Sdp. 168°. Zinkisoamyl, $Zn(C_5H_{11})_2$. Sdp. 220°.

An der Luft entzünden sich die Zinkalkyle augenblicklich und brennen mit glänzender blaugrüner Flamme unter Wegrauchen von Zinkoxyd. Sämmtliche Arbeiten mit diesen Reagentien sind daher in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Bassin (Eimer etc.) vorzunehmen; aus den Gefässen verdrängt man zudem die Luft sorgfältig und richtet auch gegen die Flüssigkeit, wenn man sie aus einem Gefäss in ein anderes giesst einen kräftigen Strom von trockenem Kohlendioxyd. Bei gemässigtem Luftzutritt zu Zinkmethyl (und seinen Homologen) entsteht zuerst Zinkmethylmethylat, $Zn(CH_3)(OCH_3)$, als krystallinische, campherähnlich riechende Masse, und sodann das gleichfalls feste Zinkmethylat, $Zn(OCH_3)_2$.

Wasser zersetzt die Zinkalkyle augenblicklich unter Bildung eines Paraffins: $Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2CH_4$.

In ganz ähnlicher Weise reagiren die Zinkalkyle auch mit Alkoholen:

$$Zn(CH_3)_2 + CH_3 \cdot OH = Zn(CH_3)(OCH_3) + CH_4.$$
$$Zn(CH_3)_2 + 2CH_3 \cdot OH = Zn(OCH_3)_2 + 2CH_4.$$

Die Halogene wirken äusserst heftig; in ätherischer Lösung hat man:

$$Zn(CH_3)_2 + 2J_2 = ZnJ_2 + 2CH_3J.$$

Von Wichtigkeit sind die Zinkalkyle besonders für die Synthese von Kohlenwasserstoffen (S. 70), secundären und tertiären Alkoholen (S. 101), sowie von Ketonen (S. 163) geworden.

Cadmiumverbindungen. Das aus Cadmiumblech und Jodäthyl darstellbare Cadmiumdimethyl, $Cd(CH_3)_2$, bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht selbstentzündliche Flüssigkeit; Sdp. 104·5° (738 *mm*).

Quecksilberverbindungen. Den Zinkalkylen in mancher Beziehung ähnlich, unterscheiden die Quecksilberalkyle sich von den ersteren doch durch ihre Beständigkeit an der Luft und gegen Wasser. Man gewinnt diese höchst giftigen Flüssigkeiten am leichtesten, indem man in das (zur Erleichterung der Reaction mit etwas Essigester versetzte) Alkyljodid oder Bromid unter häufigem Umschwenken Natriumamalgam einträgt, und das Destillat bis zur vollständigen Zersetzung des Jodids wiederholt mit Natriumamalgam behandelt, z. B.:

$$HgNa_2 + 2\,CH_3J = Hg(CH_3)_2 + 2\,NaJ.$$

Mit Quecksilber vereinigen sich die Alkyljodide im Tageslicht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Quecksilberalkyljodiden, aus denen man dann durch Destillation mit Cyankalium oder besser mit Hilfe von Zinkalkylen die Quecksilberdialkyle gewinnt:

$$Hg + C_2H_5J = Hg(C_2H_5)J;$$
$$2\,Hg(C_2H_5)J + Zn(C_2H_5)_2 = 2\,Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Auch die beiden Chloratome des Sublimats $HgCl_2$ kann man mit Hilfe von Zinkalkylen successive durch Alkyle ersetzen.

Quecksilbermethyl, $Hg(CH_3)_2$. Luftbeständige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. 3·069. Sdp. 93—96°. Quecksilbermethyljodid, $Hg(CH_3)J$, sublimirbare Blättchen. Smp. 143°. — Quecksilberäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$. Spec. Gew. 2·444. Sdp. 159°. Es zerfällt bei 200° in Hg und C_4H_{10}. Quecksilberäthyljodid, $Hg(C_2H_5)J$, gegen 100° sublimirende Blättchen; geht mit feuchtem Silberoxyd in die wasserlösliche starke Base $Hg(C_2H_5)OH$ über, die Ammoniak austreibt, Metalloxyde fällt und sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen verbindet. — Quecksilberpropyl, $Hg(C_3H_7)_2$, Sdp. ca. 190°. — Quecksilberisobutyl, $Hg(C_4H_9)_2$, Sdp. 205—207°. Die höheren Quecksilberalkyle, nur wenig bekannt, sind unter gewöhnlichem Druck nicht mehr flüchtig. Das flüssige Quecksilberoctyl, $Hg(C_8H_{17})_2$, $D_{17} = 1{\cdot}342$, zerfällt bei 200° gleichfalls, in Hg und $C_{16}H_{34}$. Allyljodid vereinigt sich mit Quecksilber zu $C_3H_5 \cdot Hg \cdot J$, Smp. 135°.

Die geringere Reactionsfähigkeit der Quecksilberalkyle, gegenüber den Zinkalkylen macht erstere bei manchen Synthesen zu den geeigneteren Hilfsmitteln. — Concentrirte Säuren spalten beim Erwärmen nur ein Alkyl ab, z. B. $Hg(C_2H_5)_2 + HCl = Hg(C_2H_5)Cl + C_2H_6$. In ähnlicher Weise erhält man mit Jod zunächst $Hg(CH_3)J$, $Hg(C_2H_5)J$; schliesslich auch HgJ_2. Mit PCl_3 bilden sich Verbindungen wie $PCl_2(C_2H_5)$.

Alkylverbindungen der Alkalimetalle.

Bis jetzt hat man dieselben nicht isoliren können, jedoch lösen sich Natrium und Kalium in Zinkalkylen auf, indem eine entsprechende Menge Zink ausgefällt wird. Die Lösung von Natrium in Zinkäthyl scheidet bei Gefriertemperatur Tafeln $Zn(C_2H_5)_2 \cdot NaC_2H_5$, Smp. 27° ab. Für die Existenz von Aethylnatrium in dieser nicht destillirbaren Verbindung spricht der Umstand, dass dieselbe, im Unterschied von den gegen Kohlendioxyd indifferenten Zinkalkylen, dieses Gas unter Bildung von propionsaurem Salz aufnimmt:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5 \cdot CO_2Na;$$

bei Einwirkung von Kohlenoxyd erhält man ein Keton, das Propion $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$.